

SÉRIE A, N° 3241

N° D'ORDRE :

4113

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HÉLÈNE MONDANGE née DUFY

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LA STABILITÉ DE L'ARAGONITE ET SUR
LE MÉCANISME DE LA TRANSFORMATION ARAGO-
NITE CALCITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

WYART..... } *Examineurs.*
BÉNARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3241

N° D'ORDRE :

4113

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HÉLÈNE MONDANGE née DUFY

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LA STABILITÉ DE L'ARAGONITE ET SUR
LE MÉCANISME DE LA TRANSFORMATION ARAGO-
NITE CALCITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

WYART.....

BÉNARD.....

} *Examineurs.*

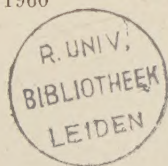
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAYARD	T	Aviation.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	RUAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.

PROFESSEURS (suite)

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCBAY		Chimie générale (P.C.B.).	NOIRROT		Evolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUROIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON
Membre de l'Institut

Hommage de profonde gratitude

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

Ce travail a été effectué dans le Service de chimie minérale du Laboratoire de Vitry (Centre National de la Recherche Scientifique). J'ai eu le bonheur de bénéficier de la direction de M. le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes de chimie métallurgique, qui a toujours encouragé et facilité ce travail ; je le prie de croire à ma respectueuse et profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier M. G. Montel, chef de Service de chimie minérale, qui s'est beaucoup intéressé à cette étude ainsi que tous mes camarades du Laboratoire de Vitry, en particulier M. R. Collongues, Maître de recherches au C. N. R. S., qui m'a initiée à la recherche, et Mlle A. M. Waché dont la collaboration technique m'a été bien précieuse.

Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'allocation qui m'a été attribuée et qui m'a permis de mener à bien ce travail.

ÉTUDE SUR LA STABILITÉ DE L'ARAGONITE ET SUR LE MÉCANISME DE LA TRANSFORMATION ARAGONITE-CALCITE (*)

Par Mme MONDANGE-DUFY

INTRODUCTION

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallines : l'aragonite, la vaterite et la calcite. La calcite rhomboédrique est la forme stable tandis que les deux autres variétés — la vaterite hexagonale et l'aragonite orthorhombique — sont métastables ; il suffit en effet de les chauffer vers 450° C pour qu'elles se transforment d'une manière irréversible en calcite.

Il s'agit là de transformations dans l'état solide relativement simples et le sujet a été beaucoup étudié au laboratoire de Vitry, tant au point de vue de la préparation de ces phases qu'au point de vue de la cinétique du changement de structure cristalline (**).

Notre but dans ce travail de thèse a été de pousser aussi loin que possible l'interprétation du processus de ces transformations en apportant de nouveaux faits expérimentaux et également de nouvelles théories.

Nous rappelons que la cinétique de ces transformations peut être étudiée avec beaucoup de précision par la méthode dilatométrique et à

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(**) R. FAIVRE, *XI^e Congrès Int. de Chimie pure et appliquée*, Londres, 1947 ; R. FAIVRE et R. WALLAEYS, *C. R.*, 1950, **231**, 285 ; M. PRUNA, *Thèse Paris*, 1951 ; G. CHAUDRON, H. MONDANGE et M. PRUNA, *Proceedings of the International symposium on the reactivity of solids*, Gothenburg, 1952 ; C. FROIS, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.

titre d'exemple, nous indiquons l'interprétation d'une isotherme dilatométrique selon le schéma suivant :

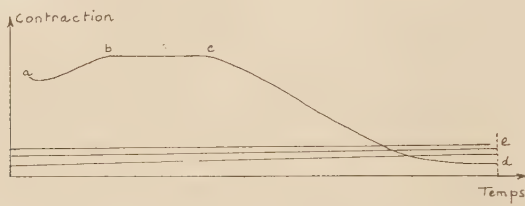


Figure. — La courbe *abcd* correspond à un tour de cylindre enregistreur :

- ab* : mise en température de l'éprouvette ;
- bc* : période d'incubation ;
- cd* : expansion correspondant à la transformation de l'aragonite en calcite ;
- de* : retrait correspondant au frittage de l'éprouvette de calcite enregistré pendant les 3 tours suivants du cylindre.

Au cours d'une période plus ou moins longue correspondant à la partie *bc* du schéma ci-dessus, aucune de nos techniques — diffraction des rayons X, spectrographie infra-rouge, dilatométrie — n'a pu nous indiquer une transformation dans le solide. Nous avons songé à une modification dans la répartition des défauts du cristal qui pourrait s'effectuer au cours de ce recuit : peut-être s'agit-il d'une interaction entre les défauts qui donnerait lieu à la formation de germes ; à partir de ceux-ci, s'effectuerait la nouvelle cristallisation, c'est-à-dire la transformation en calcite.

Deux faits peuvent paraître en accord, comme nous le verrons, avec cette hypothèse de travail : d'une part l'influence de certaines impuretés sur la stabilité de l'aragonite, d'autre part, le fait que la transformation s'effectue bien par germination et croissance.

Nous avons cherché également à nous rendre compte si les courbes cinétiques pouvaient être comparées avec celles de phénomènes semblables tels que la recristallisation des métaux ; nous avons vu que la théorie d'Avrami relative à la transformation des phases par germination et croissance, qui se trouve bien vérifiée dans la recristallisation de l'aluminium, s'applique aussi à la transformation aragonite-calcite.

Les aragonites que nous avons utilisées étaient, soit naturelles, soit obtenues par double décomposition à 100° C à partir de solutions de carbonates alcalins et de sels solubles de calcium. Il était tout d'abord très important d'étudier la transformation de ces aragonites en fonction des conditions de préparation. Les impuretés retenues au cours de la précipitation ont une grande influence et il était particulièrement intéressant d'étudier la transformation des mélanges, c'est-à-dire le comportement d'un mélange d'aragonites ayant des stabilités très diffé-

rentes. Enfin on pouvait également interpréter les différences de stabilité en supposant des compositions différentes, mais il fallait pour cela imaginer des techniques analytiques très fines car si l'on devait rencontrer des écarts à la stoechiométrie, ils n'étaient évidemment pas très grands.

Notre exposé se divise en cinq parties :

1^o Résultats des dosages effectués sur les carbonates de calcium utilisés au cours de notre étude. Examen critique de travaux récents sur la précipitation de CaCO_3 et la stabilité relative de l'aragonite et de la calcite.

2^o Observation de la transformation sur platine chauffante.

3^o Étude cinétique de la transformation de l'aragonite précipitée par la méthode classique de double décomposition et de la transformation de l'aragonite naturelle.

4^o Étude de la transformation d'aragonites précipitées dans différentes conditions et influence des impuretés.

5^o Étude du vieillissement et des mélanges de poudres d'aragonites de stabilités très différentes.

CHAPITRE PREMIER

Dosage du calcium et du gaz carbonique dans les carbonates de calcium.

EXAMEN CRITIQUE DE TRAVAUX RÉCENTS SUR LA PRÉCIPITATION DE CaCO_3 ET SUR LA STABILITÉ RELATIVE DE L'ARAGONITE ET DE LA CALCITE

Au cours de ce travail, nous avons observé que la cinétique de la transformation de l'aragonite en calcite variait avec les conditions de préparation de l'aragonite ou la provenance de l'aragonite naturelle et il a paru indispensable de faire des dosages pour connaître la composition exacte de ces carbonates. Différents échantillons de calcite ou d'aragonite, naturels ou précipités, ont été analysés. Si les dosages n'ont pas été faits avec une précision suffisante pour déceler de faibles écarts à la stoechiométrie, ils ont permis de reconnaître que les aragonites sont généralement beaucoup moins pures que les calcites. Ce dernier résultat est intéressant car il est en accord avec des travaux récents qui mettent en évidence l'influence des impuretés lors de la préparation des phases métastables du carbonate de calcium.

1. Dosage du calcium et du gaz carbonique dans les carbonates de calcium utilisés. — Le calcium a été dosé par une solution 0,1 M de com-

plexon III en présence de murexide comme indicateur ⁽¹⁾. Nous avons opéré sur 200 mg de carbonate environ pour avoir une précision de l'ordre de 0,1 p. 100.

Le gaz carbonique a été dosé par attaque acide du carbonate et absorption en milieu alcalin ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾. Pour l'attaque, nous avons choisi l'acide phosphorique sirupeux qui produit un dégagement lent de CO₂; celui-ci est absorbé dans deux tubes en U remplis aux 2/3 d'amiante sodée et au 1/3 de perchlorate de magnésium anhydre. Il a été commode d'utiliser comme vase à réaction un appareil de Schrødter. Pour espérer une précision de 0,05 p. 100, il faut faire une prise d'essai de 500 mg.

Tous les échantillons examinés se sont révélés purs aux rayons X, c'est-à-dire qu'aucune raie étrangère au diagramme de la calcite, ou de l'aragonite, ou de la vaterite n'a été décelée. Les tableaux suivants indiquent les teneurs en Ca et CO₂ des carbonates étudiés ainsi que la valeur moyenne du rapport de la teneur en Ca à la teneur en CO₂.

TABLEAU I. — *Résultats des analyses de calcite.*

Échantillons	p. 100 Ca	p. 100 CO ₂	Ca/CO ₂
	$\pm$ 0,08	$\pm$ 0,05	$\pm$ 0,004
Valeur théorique.	40,08	44,02	0,9107
Spath d'Islande	40,06	43,98	0,912
Calcite provenant de dépôts calcaires des grottes de Cabrerets	39,93	43,93	0,910
Calcite provenant de la recristallisation de vaterite ⁽¹⁾	40,08	43,99	0,911
Calcite précipitée à 15° avec un peu d'aragonite ⁽²⁾	39,85	43,90	0,909
Marbre blanc ⁽³⁾	39,61	44,15	0,900

⁽¹⁾ Une vaterite pure laissée dans l'eau à température ambiante s'est entièrement transformée en calcite au bout de trois semaines; le diagramme obtenu aux rayons X est celui d'une calcite avec des raies très fines et on observe au microscope des rhomboèdres petits, mais bien formés, et aucune trace de vaterite.

⁽²⁾ Calcite précipitée à 15° à partir de solutions N de CaCl₂ et de Na₂CO₃ et filtrée après un séjour de 2 heures dans sa liqueur-mère. Cette calcite renferme cependant un peu d'aragonite.

⁽³⁾ Marbre blanc de densité $d = 2,71$ dont le diagramme obtenu par diffraction des rayons X est identique à celui de la calcite pure.

⁽¹⁾ G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN et F. BANGERTER, *Helv. chim. Acta*, 1946, 29, 811.

⁽²⁾ G. CHARLOT et D. BEZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Paris, 1949.

A. I. VOGEL, *Quantitative inorganic analysis*, Londres, 1951.

⁽³⁾ I. M. KOLTHOFF et E. B. SANDELL, *Textbook of quantitative inorganic analysis*, Londres, 1950.

TABLEAU II. — *Analyses d'aragonites* (1).

Échantillons	p. 100 Ca ± 0,08	p. 100 CO ₂ ± 0,05	Ca/CO ± 0,04
Théorique.	40,08	44,02	0,9107
1 ^o Aragonite naturelle de Têruei.	39,70	43,75	0,907
2 ^o Aragonite précipitée à partir de Na ₂ CO ₃ et CaCl ₂	39,76	43,74	0,909
3 ^o Aragonite précipitée à partir de Na ₂ CO ₃ et Ca(NO ₃) ₂	39,19	43,73	0,896
4 ^o Aragonite précipitée à partir de KHCO ₃ et CaCl ₂	39,76	43,76	0,908
5 ^o Aragonite précipitée à partir KHCO ₃ et Ca(NO ₃) ₂	39,81	—	—
6 ^o Aragonite précipitée à partir K ₂ CO ₃ et CaCl ₂	39,77	43,66	0,911
7 ^o Aragonite précipitée à partir K ₂ CO ₃ et (CaCl ₂ + 20 p. 100 KCl)	39,11	—	—

(1) Les aragonites précipitées ont toutes été préparées par double décomposition à 100° C : on a toujours versé rapidement la solution de sel soluble de calcium dans la solution de carbonate et on a filtré immédiatement de façon à éviter la formation de calcite.

Le tableau II montre que les aragonites analysées sont beaucoup moins proches des teneurs théoriques en Ca et CO₂ que les calcites précédentes. Nous avons alors cherché à doser d'autres éléments à côté du calcium et du CO₂ dans ces aragonites :

La spectrographie indique la présence de traces notables de Sr ainsi que la présence de Fe, Mg, Si, Al, Ti, Na dans l'aragonite naturelle 1.

L'aragonite précipitée 2 retient 0,08 p. 100 de Na (*) et 0,11 p. 100 de Cl.

L'aragonite 3 retient 0,11 p. 100 de Na et surtout 0,3 p. 100 Mg présent comme impureté dans le nitrate de calcium utilisé.

L'aragonite 4 retient 0,16 p. 100 de K (**).

L'aragonite 5, préparée avec le même nitrate de calcium que l'aragonite 3, ne retient cependant aucune trace décelable de Mg ; on peut remarquer que la teneur en Ca est sensiblement la même que celle de l'aragonite 4. La double décomposition en milieu CO₃H⁻, donc à pH relativement bas, n'entraîne pas Mg dans le carbonate précipité.

(*) Dosages effectués au photomètre à flamme par M. Rink, chef de travaux à la Faculté des Sciences.

(**) Dosage effectué par M. Albert, chef de service des applications des radioéléments au laboratoire de Vitry.

L'aragonite 6 retient 0,11 p. 100 de K et l'aragonite 7 en a retenu 0,5 p. 100.

Toutes ces aragonites retiennent des quantités notables d'impuretés qui expliquent l'écart constaté entre les teneurs mesurées et théoriques en Ca et CO_2 .

TABLEAU III. — *Analyses de vatérites.*

Échantillons	p. 100 Ca $\pm$ 0,08	p. 100 CO_2 $\pm$ 0,05	Ca/ CO_3 $\pm$ 0,004
Vatérite à partir de CO_2 et CaCl_2 ammoniacal ⁽¹⁾	39,39	43,78	0,900
Vatérite à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ⁽²⁾	37,62	43,11	0,870

(¹) Vatérite obtenue selon la méthode indiquée par M. Fayard (5) ; la recristallisation de cette vatérite, pure d'après le diagramme de rayons X, a donné de la calcite, voir tableau I.

(²) Double décomposition à 100° C entre solutions N de carbonate d'ammonium et de nitrate de calcium contenant l'impureté Mg.

Ces quelques résultats indiquent que lorsqu'on passe de la calcite rhomboédrique à l'aragonite orthorhombique et à la vatérite hexagonale, la teneur en impuretés du carbonate de calcium augmente. Ces impuretés, qui n'ont pas été décelées par rayons X, peuvent avoir une influence déterminante sur la forme cristallographique du carbonate de calcium.

2. Résultats récents obtenus dans la précipitation du carbonate de calcium.

— L'examen critique de travaux récents sur la précipitation du CaCO_3 vient à l'appui des observations précédentes.

L'action néfaste du CO_2 dans les doubles décompositions qui conduisent à la vatérite a été reconnue par R. Faivre et R. Wallaëys (⁶), puis par M. Fayard (⁵). De Keyser et Degueldre (⁷) ont étudié l'influence de la température sur la forme cristalline du CaCO_3 précipité et ils ont observé que pour une même température, les pourcentages de calcite, aragonite et vatérite variaient selon qu'ils opéraient en milieu neutre, c'est-à-dire en versant la solution de Na_2CO_3 dans celle de CaCl_2 , ou en milieu alcalin, en faisant l'inverse. Selon Brooks, Clark et Thurston (⁸),

(⁶) M. FAYARD, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1953.

(⁷) R. FAIVRE et R. WALLAËYS, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 285.

(⁸) W. L. DE KEYSER et L. DEGUELDRE, *Bull. Soc. chim. belge*, 1950, **59**, 40.

(⁵) R. BROOKS, L. M. CLARK et E. F. THURSTONE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1950, **A 243**, 145.

la tendance à la précipitation des phases métastables du carbonate de calcium est accrue non seulement en augmentant la concentration de certaines substances d'addition (phosphate de sodium, ion Mg^{2+} , solution saturée de NaCl avec ion Mg^{2+} présent), mais aussi en augmentant la vitesse de précipitation.

En reproduisant au laboratoire les différentes formes de dépôts calcaires observés dans les grottes, Mlle T. Pobeguïn ⁽⁹⁾ obtient de la calcite, de l'aragonite — et même de la vaterite de façon transitoire — selon que la vitesse d'évaporation de l'eau suintante est lente ou rapide. Elle interprète ces résultats à partir des différences de solubilité entre aragonite et calcite et des limites de sursaturation des solutions bicarbonatées. Ces résultats pourraient également s'interpréter d'une façon un peu différente en faisant intervenir la vitesse avec laquelle la solution bicarbonatée perd son CO_2 . Quand cette vitesse est grande — plus grande surface de suintement ou existence d'un courant d'air — le pH de la solution s'élève; certains ions étrangers peuvent précipiter avec le carbonate de calcium et il y a alors formation d'aragonite. Au contraire, quand la vitesse de départ de CO_2 est faible, la solution bicarbonatée plus riche en CO_2 laissera déposer de la calcite. J. W. Murray dans son travail sur les dépôts de calcite et d'aragonite dans les grottes ⁽¹⁰⁾ signale que des facteurs physiques tels que la vitesse de l'arrivée d'eau à la surface, l'étendue de la surface et l'humidité relative, agissent probablement sur la composition de la solution.

Les travaux de Zeller et Wray ⁽¹¹⁾ prouvent que le premier des facteurs dont dépend la forme cristalline du $CaCO_3$ est la teneur en impuretés des cristaux. Cette teneur dépend du pH, de la température, de la concentration en impuretés de la solution, du temps pendant lequel le précipité reste au contact de sa liqueur mère, de la solubilité du polymorphe et de la grosseur des cristaux, tous ces facteurs étant étroitement liés. D'après Wray et Daniels ⁽¹²⁾ la transformation d'aragonite en calcite qui est extrêmement lente à la température ambiante, se produit dans la liqueur mère par dissolution de l'aragonite plus soluble et recristallisation en calcite.

Ces différentes observations sont à rapprocher de celles de A. F. Korzhinski ⁽¹³⁾ qui indique qu'une certaine quantité de strontium (1 à 3,6 p. 100) est caractéristique de l'aragonite naturelle.

⁽⁹⁾ T. POBÉGUIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1791 et communication à *Société Min. Crist.* du 13 juin 1957.

⁽¹⁰⁾ J. W. MURRAY, *J. Géol.*, 1954, **62**, 481.

⁽¹¹⁾ F. J. ZELLER et J. L. WRAY, *Bull. amer. Association Petrol. Geol.*, 1956, **40**, 140.

⁽¹²⁾ J. L. WRAY et F. DANIELS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2031.

⁽¹³⁾ A. F. KORZHINSKI, *Zapiski Vsesoyug Mineral.*, Obshchestva, 1956, **85**, 535.

Celle-ci ne serait pas une simple modification polymorphique du carbonate de calcium ; elle serait différente du carbonate de calcium synthétique orthorhombique exempt de strontium. On peut alors se demander si l'aragonite — qu'on rencontre fréquemment à l'état naturel et qui continue à se former dans les dépôts laissés par les eaux calcaires dans certaines grottes — ne pourrait pas être stabilisée par une certaine teneur en impuretés.

Cette idée a été abordée par G. M. MacDonald dans sa publication sur les relations d'équilibre aragonite-calcite à température et pression élevées ⁽¹⁴⁾. Pour ce travail il utilise de la calcite naturelle et de l'aragonite précipitée selon la méthode de Keyser et Degueldre, pure aux rayons X. Il précise qu'il n'utilise pas l'aragonite naturelle, celle-ci n'étant généralement pas assez pure. La courbe d'équilibre de MacDonald se trouve à environ 1500 bars au-dessous de celle établie par Jamieson ⁽¹⁵⁾ par des mesures de conductibilité électrique de solutions d'aragonite et de calcite. Pour les mêmes raisons que MacDonald, Jamieson a travaillé avec de l'aragonite précipitée selon la méthode de Keyser et Degueldre, et de la calcite naturelle. L'aragonite ainsi précipitée retient toujours du sodium et très probablement les deux variétés cristallographiques du CaCO_3 utilisées dans ces deux recherches n'avaient pas rigoureusement la même composition. Cette composition aurait pu être la même si on avait utilisé une aragonite précipitée et la calcite provenant de sa transformation par traitement thermique. Par suite d'un léger écart probable dans la composition de l'aragonite et de la calcite utilisées, les courbes d'équilibre ainsi établies peuvent être légèrement faussées. La variation d'énergie libre qui accompagne la transformation aragonite-calcite à 25° C et sous 1 atmosphère a été déterminée par les deux auteurs : Jamieson trouve pour ΔG une valeur de -270 cal/mole et MacDonald une valeur de -160 ± 70 cal/mole. Remarquons que ces valeurs sont faibles et il ne paraît pas facile de les déterminer avec précision. Les résultats de Jamieson et MacDonald, qui indiquent une pression d'équilibre à 25° C égale respectivement à 3 920 et 2 800 bars, confirment la métastabilité de l'aragonite à 25° C sous 1 atmosphère. Un travail plus récent de Clark ⁽¹⁶⁾ se trouve en bon accord avec celui de Jamieson. MacDonald ⁽¹⁴⁾ étudie ensuite les effets sur l'équilibre d'autres constituants pouvant former des solutions solides avec le carbonate de calcium, et après un raisonnement thermodynamique, il conclut que de petites quantités de PbCO_3 , SrCO_3 , dans les aragonites naturelles ne paraissent pas devoir stabiliser l'aragonite. Pour résoudre ainsi cette question de la stabilisation possible de l'aragonite par des

⁽¹⁴⁾ G. M. MacDonald, *Amer. Min.*, 1956, **41**, 744.

⁽¹⁵⁾ J. C. Jamieson, *J. Chem. Phys.*, 1953, **20**, 1385.

⁽¹⁶⁾ S. P. Clark, *Amer. Min.*, 1957, **42**, 564.

impuretés il apparaît tout à fait nécessaire de connaître les grandeurs thermodynamiques avec une précision beaucoup plus grande.

3. **Conclusion.** — Les résultats des analyses des différents carbonates de calcium que nous avons utilisés paraissent être en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur la précipitation du CaCO_3 . Les formes métastables, aragonite et vaterite, seraient obtenues chaque fois que les conditions de préparation favorisent l'entraînement d'ions étrangers dans le précipité. D'autre part, il apparaît qu'il serait très utile de réaliser la préparation d'une aragonite extrêmement pure et d'utiliser la calcite provenant de sa transformation par traitement thermique, pour faire une étude très précise de la stabilité relative de l'aragonite et de la calcite.

CHAPITRE II

Observation de la transformation sur platine chauffante.

Nous avons voulu voir comment la transformation se produisait dans un monocristal et pour cela nous avons suivi la transformation sur la platine chauffante d'un microscope (*).

D'après les travaux de W. L. Bragg⁽¹⁷⁾ et de S. Kozu et Kani⁽¹⁸⁾, on passe de la structure aragonite à la structure calcite en deux temps :

1° Rotation du groupe CO_3^{2-} par rapport aux ions métalliques voisins.

2° Faible déplacement du groupe CO_3^{2-} le long de l'axe c .

Il en résulte une variation dans l'assemblage des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} et par suite dans le nombre ou l'arrangement des plus proches voisins. Si les deux structures sont du type coordonné 6-6, l'arrangement des 6 ions CO_3^{2-} dans le réseau est différent. Comme les ions Ca^{2+} se trouvent entre les ions CO_3^{2-} , leurs voisins immédiats sont les atomes d'oxygène et le nombre de ces voisins varie avec le mode d'assemblage des unités du réseau : chaque ion Ca^{2+} est en contact avec 9 atomes d'oxygène dans

(*) Ces observations ont été faites au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et nous remercions M. Curien, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, d'avoir mis à notre disposition un microscope à platine chauffante.

(17) W. L. BRAGG, *Proc. Roy. Soc., London*, 1924, **105 A**, 16-39.

(18) S. KOZU et K. KANI, *Imp. Acad. Japan Proc.*, 1934, **10**, Part I, 222 ; Part II,

l'aragonite et avec 6 atomes d'oxygène dans la calcite. La structure orthorhombique de l'aragonite est formée de couches d'ions Ca^{2+} séparées par une double couche d'ions CO_3^{2-} qui se résout en une seule quand on passe à la structure rhomboédrique de la calcite. Si on admet le mécanisme proposé par Kozu et Kani (18), le passage de la structure orthorhombique à rhomboédrique implique seulement de très petits mouvements d'atomes et se fait pratiquement sans diffusion. Pour de telles transformations, il semble à peu près établi maintenant qu'il n'y a pas de différence essentielle entre les transformations martensitiques et les transformations par germination et croissance, la transformation martensitique se distinguant essentiellement par un mode de croissance extrêmement rapide, avec une énergie d'activation nulle (19). On peut cependant se demander auquel de ces deux types de transformation le changement de structure du carbonate de calcium peut se rattacher.

Les observations que j'ai pu faire sur platine chauffante montrent comment la nouvelle phase se forme et se développe. Pour cette étude il fallait disposer d'aiguilles d'aragonite relativement minces afin de bien pouvoir suivre la transformation, et cependant de taille suffisante puisque l'emploi de la platine chauffante n'est pas compatible avec celui d'objectifs puissants. Deux sortes d'aragonites ont pu être utilisées.

1. Aragonite obtenue par diffusion lente selon la méthode de Lucas (20). — La dimension moyenne des aiguilles est de 0,2 mm. La vitesse de chauffage utilisée est telle qu'on monte progressivement à 380° C en 30 minutes, puis à 430° C en 15 minutes. L'observation est faite en lumière polarisée.

Au cours du chauffage, on voit les teintes d'interférence se modifier. Vers 430° C, une ou deux zones sombres se développent dans la direction perpendiculaire à l'axe du cristal, puis plusieurs petits cristaux apparaissent de part et d'autre de cette zone et se multiplient dans la direction de l'axe. Le cristal qui était primitivement de teinte pratiquement uniforme prend un aspect écaillé à mesure que la transformation avance par suite du fractionnement du cristal initial en petits cristaux. Un fait remarquable est que chaque petit domaine ainsi limité croît brusquement, son apparition induit dans son voisinage la formation d'autres germes qui croissent aussi rapidement et la transformation se propage ainsi dans le sens de l'axe du cristal.

(19) J. PHILBERT, *Thèse Paris*, 1955. Publication de l'IRSID, 1956, série A, n° 13.

(20) G. LUCAS, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 1947, **70**, 185.

Ces observations sont à rapprocher de celles de Burgers et Groen⁽²¹⁾ dans la transformation de l'étain gris en étain blanc : ils signalent la formation soudaine de petits domaines d'étain blanc qui croissent en un temps relativement court. De même Schwab⁽²²⁾ dans la transformation du dichromate de potassium à 237° C constate que la transformation de la forme triclinique en la forme monoclinique, ainsi que la transformation inverse, se fait soudainement dans des parties relativement importantes du cristal. Des faits analogues ont été remarqués dans la recristallisation du zinc et du chlorure de sodium où l'on signale un déplacement discontinu du joint de grain. Selon de Boer⁽²³⁾ des mouvements coopératifs de rangées d'atomes, ou des transformations rapides dans de petits domaines tels que les blocs mosaïques, sont certainement très importants dans la transformation des solides.



Fig. 1. — Schémas indiquant les changements de forme subis par le cristal par suite de la transformation. L'influence de l'endroit où la zone sombre s'est d'abord développée sur la courbure du cristal après transformation est très nette.

Dans le cas de la transformation aragonite-calcite, le volume moléculaire passe de $56,1 \text{ \AA}^3$ à $60,75 \text{ \AA}^3$. Cette expansion produit des tensions considérables à l'intérieur du cristal. Au cours de la transformation, on voit des cristaux se retourner de 180° ou sens dessus dessous. Après la transformation, le cristal n'a plus de contours rectilignes et il se courbe souvent (fig. 1).

2. **Aragonite naturelle.** — Il s'agit de fines aiguilles d'aragonite provenant de cristallisations en forme d'oursins des dépôts calcaires de la grotte de Moulis⁽²⁴⁾ (*).

La vitesse de chauffage est la même que précédemment. De même, les teintes d'interférence se modifient légèrement au cours du chauffage ; mais vers 430° C, au lieu de voir apparaître une zone sombre,

(21) W. G. BURGERS et L. J. GROEN, *Dis. Faraday Soc.*, 1957, n° 13, 183 ; L. J. GROEN, *Thèse Delft*, 1956.

(22) SCHWAB, *Naturwiss.*, 1941, 29, 134.

(23) J. H. DE BOER, *Dis. Faraday Soc.*, 1957, n° 23, 173.

(24) F. TROMBE et M. FOEX, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 1955, 78, 410.

(*) Ces échantillons nous ont été fournis par M. Trombe, Directeur de Recherches au C.N.R.S., à qui nous exprimons tous nos remerciements.

c'est une fine ligne noire qui se développe à partir de l'arête du cristal et qui progresse d'un bord à l'autre du cristal à la façon d'une fissure. Puis de petits cristaux croissent de part et d'autre de cette ligne; en même temps d'autres lignes noires apparaissent un peu partout dans le cristal, provoquant chacune la formation d'autres petits cristaux (fig. 2). Si le cristal est mince et très effilé, un petit nombre de lignes noires apparaît généralement; mais s'il est plus gros, de nombreuses se développent entre 430° C et 450° C, la transformation se poursuit à partir de là et l'ensemble s'obscurcit rapidement en laissant quelques domaines relativement transparents surtout à la partie effilée du cristal. Après refroidissement, l'aspect des cristaux reste inchangé. Quelques aiguilles ont été prélevées pour faire une mesure d'indice et on a vérifié qu'il s'agissait bien de calcite.



Fig. 2. — Observation de la transformation sur des cristaux d'aragonite naturelle provenant de la grotte de Moulis.

a) Cliché pris au moment où 2 lignes noires viennent d'apparaître dans le cristal A. Après les 2 minutes de pose, ce cristal présente 8 lignes noires.

b) Plage voisine montrant un assez gros cristal en voie de transformation.
 $\theta = 420^{\circ}$ C.

Noter l'apparition de nombreuses lignes noires dans le cristal proche de A et le déplacement de ce cristal au cours du temps de pose.

G = 120.

En résumé, qu'il s'agisse d'aragonite obtenue par diffusion lente ou d'aragonite naturelle, la transformation commence à partir de l'arête du cristal dans un sens grossièrement perpendiculaire à l'axe du cristal et se poursuit ensuite dans le sens de cet axe. Ce fait est à rapprocher de la publication de Johansson (²⁵) sur la transformation allotropique de HgI_2 : après une période d'incubation, la germination se produit généralement le long d'une arête et il y a croissance parallèlement à l'autre arête. Ces observations font penser que la croissance de la nouvelle

²⁵) JOHANSSON, *Arkiv Kemi*, 1955, **8**, 153.

structure peut partir à la surface ou dans les fissures du cristal, ou à des sous-joints de grains ; elle peut être liée au mouvement de dislocations existant à la séparation des deux phases ainsi que Frank ⁽²⁶⁾ et Bilby ⁽²⁷⁾ l'ont suggéré.

Le changement de structure du carbonate de calcium a été étudié par Shoji ⁽²⁸⁾. Les diagrammes de Laue faits sur des lames minces d'aragonite, taillées perpendiculairement à l'axe *c* et transformées en calcite par chauffage à 450°-500° C. montrent que la direction [001] de l'aragonite tend à devenir approximativement un axe sénnaire et qu'un monocristal se transforme en un agrégat de cristaux très fins. Cependant la calcite n'a pas d'axe de symétrie sénnaire, mais seulement un axe ternaire $[111] = [0001]$. Ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que la direction [001] de l'aragonite se transforme en la direction $[111]$ de la calcite et que de plus il y ait formation de macles. Kozi et Kani ⁽²⁾ par des études optiques arrivent à la même conclusion. Nos examens en lumière polarisée sur platine chauffante nous permettent seulement de constater la transformation d'un monocristal en un agrégat de petits cristaux. Mais l'observation directe de la transformation permet de penser que, étant donné le temps très court de croissance de chaque petit domaine par rapport à la durée de transformation totale du cristal, la vitesse de croissance ne joue pas de rôle spécifique et la fraction d'aragonite transformée dépend surtout de la vitesse de germination.

CHAPITRE III

Étude cinétique de la transformation par dilatométrie isotherme.

La cinétique d'une transformation dépend à la fois de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance, la vitesse de germination étant la vitesse d'apparition des grains de la nouvelle phase. La germination se produit quand les fluctuations d'énergie locale dans le cristal sont suffisantes pour fournir l'énergie d'activation nécessaire. Il ne s'agit pas d'une germination homogène, mais d'une germination sensible à la structure, de sorte que les germes vont se former là où l'énergie à fournir est moindre. Le nombre de germes formés dépend du

⁽²⁶⁾ F. C. FRANK, in W. E. GARNER, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 16.

⁽²⁷⁾ B. A. BILBY, III^e Congrès Int. Crist., Paris, 1954.

⁽²⁸⁾ H. SHOJI, *Z. Krist.*, 1933, **84**, 54.

nombre de ces sites particuliers aussi bien que de la valeur moyenne de l'énergie d'activation. Ces sites préférentiels de germination sont généralement associés à quelque type d'imperfection du réseau : lacunes, atomes interstitiels, dislocations ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾.

L'interprétation de la transformation par la détermination de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance n'est pas toujours facile. Une façon simple d'aborder le problème, largement utilisée par Mehl ⁽³¹⁾, Garner ⁽³²⁾ et leurs collaborateurs, consiste à mesurer directement sous le microscope la vitesse d'apparition des germes et leur croissance ultérieure. Etant donné l'apparition soudaine de chaque petit domaine de calcite, il n'était guère possible d'analyser la transformation par cette méthode. Le développement de la transformation a été étudié en déterminant la fraction transformée en fonction du temps dans des conditions isothermes et cela à différentes températures. Cette étude a été faite par dilatométrie et les résultats obtenus ont pu être interprétés à l'aide des théories modernes des transformations dans l'état solide.

1. **Étude dilatométrique de la transformation.** — Nous allons examiner successivement le cas d'une aragonite précipitée et celui d'une aragonite naturelle.

a) **ARAGONITE PRÉCIPITÉE.** — Elle a été préparée par double décomposition à 100° C en versant brusquement 250 cm³ d'une solution N bouillante de chlorure de calcium dans 250 cm³ d'une solution N bouillante de carbonate de sodium. Le précipité obtenu est lavé rapidement, repris dans un grand ballon d'eau distillée et agité énergiquement pour un lavage plus efficace, puis filtré et lavé abondamment sur Buchner. Il est ensuite séché à l'étuve à 110° C pendant une nuit. On obtient ainsi une poudre très fine dont les cristaux ont des dimensions de l'ordre de quelques μ .

L'examen du diagramme de diffraction de rayons X obtenu avec cette poudre ne révèle aucune trace de calcite et les raies sont très nettes. Une mesure des paramètres cristallins effectuée avec NaCl comme étalon donne les résultats suivants exprimés en kX : $a = 4,94$; $b = 7,93$; $c = 5,72$. Les valeurs ordinairement adoptées ⁽³³⁾ pour les paramètres de la maille contenant 4 molécules sont en kX : $a = 4,94$; $b = 7,94$; $c = 5,72$. Les analyses faites sur la poudre bien sèche don-

⁽²⁹⁾ P. W. M. JACOBS et F. C. TOMPKINS, in W. E. GARNER, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 184.

⁽³⁰⁾ R. F. MEHL, *Rev. Métall.*, 1957, **54**, 245.

⁽³¹⁾ R. F. MEHL et coll., *J. AIME*, 1942, **150**, 185 et 260 ; *J. AIME*, 1945, **161**, 141.

⁽³²⁾ W. E. GARNER et coll., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1872 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1739 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **A 189**, 508.

⁽³³⁾ Dana's system of mineralogy, 1951, **2**.

nent les pourcentages : Ca : $39,76 \pm 0,1$ (Th. 40,08) ; CO_2 : $43,74 \pm 0,05$ (Th. 44,01) ; Na : 0,08 ; Cl : 0,11. La densité de la poudre déterminée sous vide est égale à $2,877 \pm 3,10^{-3}$ alors que la densité calculée d'après les paramètres de la maille est égale à 2,944 ⁽³³⁾.

Les éprouvettes dilatométriques sont des pastilles de 2 mm d'épaisseur environ : 400 mg de poudre additionnés de deux gouttes d'eau qui servent de liant, sont comprimés dans un moule cylindrique en acier trempé de 1 cm² de section à l'aide d'une presse à main. La faible épaisseur des pastilles permet d'avoir une meilleure répartition des pressions à l'intérieur du comprimé. Après un recuit de 3 jours à 110° C, les éprouvettes sont prêtes pour les dilatométries qui sont faites dans le sens perpendiculaire à la direction de compression. On utilise un dilatomètre Chevenard ; à une température donnée, l'expansion linéaire, ainsi amplifiée 300 fois, est enregistrée en fonction du temps sur un cylindre faisant un tour en 52 minutes (ou 1 heure ou 24 heures). Par suite de l'influence considérable de la température sur la vitesse de transformation, la température du four qui sert à faire le traitement isotherme doit être réglée avec soin : le système de régulation à tige dilatable déclenche un relais qui permet de faire varier l'intensité du courant d'alimentation du four entre deux valeurs extrêmes dont l'écart est de l'ordre de 0,8 A. Le couple chromel-alumel qui sert à repérer la température est fixé sur le dilatomètre lui-même ; la soudure chaude est placée à l'extrémité de l'éprouvette et la position relative de la soudure chaude par rapport à l'éprouvette reste invariable au cours des diverses expériences. Le repérage de la température peut ainsi être fait à $\pm 1^\circ$ près.

L'étude dilatométrique a été faite entre 366° C et 406° C. Toutes les dilatométries isothermes ont une forme en S caractéristique des phénomènes de germination et croissance (fig. 3). La plupart présentent une période d'incubation avant que l'expansion ne commence à se manifester. Cette expansion est généralement suivie d'un retrait que nous avons attribué à un phénomène de frittage. Cette forme en S indique une réaction autocatalytique. Elle peut s'expliquer par la formation de germes à certains points particuliers du réseau suivie par une croissance relativement rapide de ces germes, ce qui est en accord avec nos observations sur platine chauffante.

La période d'incubation se traduit par une horizontale parfaite après la mise en température de l'éprouvette (fig. 3b), et ni les diagrammes de rayons X, ni les spectres infra-rouges (*) n'ont permis de déceler la formation de calcite pendant ce temps. Nous avons déterminé la durée de cette période et nous avons vérifié que nos mesures étaient repro-

(*) Les spectres IR ont été enregistrés au laboratoire de M. Clément Duval, Maître de Recherches au C.N.R.S., à qui nous exprimons tous nos remerciements.

ductibles à une température donnée. De plus, cette mesure ne dépend pas de la longueur de l'éprouvette. Ce fait est important : en effet, on pourrait penser que cette période d'incubation correspond à une transformation faible non décelée par suite d'une sensibilité insuffisante de la méthode expérimentale. S'il en était ainsi, la période d'incubation devrait varier de façon importante quand la longueur de l'éprouvette est divisée par deux. Nous avons vérifié qu'il n'en était rien.

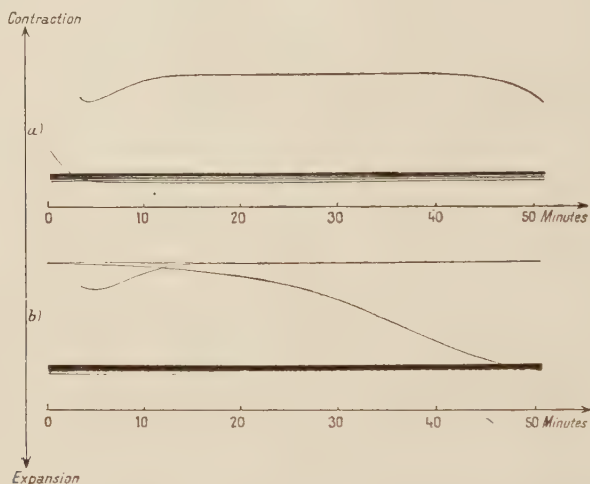


Fig. 3. — Enregistrements dilatométriques relatifs à des éprouvettes de l'aragonite A :

- a) isotherme 406° C.
- b) isotherme 393° C.

Pour l'étude de la transformation proprement dite, nous avons admis que le degré d'avancement de la transformation était proportionnel à l'expansion enregistrée et nous avons mesuré la pente de la courbe isotherme pour des pourcentages donnés de l'expansion totale (5, 10, 20, ... 90 p. 100) ; à une température donnée, les mesures sont bien reproductibles d'une éprouvette à l'autre. Pour une isotherme donnée, la vitesse mesurée passe par un maximum quand $u(t)$, représentant la fraction transformée en fonction du temps t , atteint environ la valeur 0,6 à 0,7 (fig. 4).

S'il existe un coefficient de température pour la vitesse de transformation, cette vitesse doit être de la forme : $v = K(T)f[u(t)]$ où $f[u(t)]$ est une fonction non spécifiée du degré d'avancement de la transformation, indépendante de la température et possédant une valeur bien

définie pour chaque valeur de $u(t)$. $K(T)$ est uniquement fonction de la température et varie avec elle selon la loi d'Arrhénius : $K(T) = K_0 \exp -E/RT$; K_0 est une constante, R = constante des gaz, T = température en degrés Kelvin, E = énergie d'activation. Pour une valeur donnée de $u(t)$, $f[u(t)]$ a une valeur constante indépendante de la température et $\log v = \log K(T) + \text{constante}$. D'où la relation : $\log v = -E/RT + \text{Cte}$. En portant les valeurs de $\log v$, pour $u(t)$ donné, en fonction de $1/T$, on constate que les points s'alignent bien

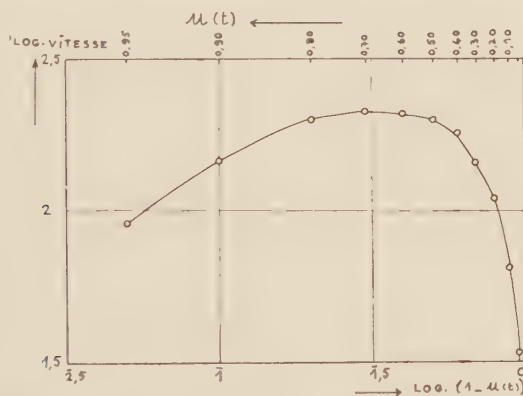


Fig. 4. — Variation de la vitesse de transformation en fonction de la fraction non transformée $1 - u(t)$ pour l'isotherme 403° C de l'aragonite précipitée.

jusqu'à 10 p. 100 de la transformation et la pente des droites obtenues permet de calculer $E = 60\,000$ cal/mole à 3 000 calories près. Entre $u(t) = 0,1$ et $u(t) = 0,3$, les points se placent, de part et d'autre de 390° environ, sur deux droites de pente différente, dont l'une est parallèle aux précédentes (fig. 5). Au-delà de $u(t) = 0,3$, les points ne s'alignent plus du tout, ce qui prouve que l'expression de la vitesse écrite plus haut n'est plus valable.

Si nous portons les valeurs du logarithme de la durée de la période d'incubation en fonction de $1/T$, nous obtenons des points à peu près alignés (fig. 5) et nous pouvons ainsi calculer une énergie d'activation correspondant à ce phénomène. Nous trouvons une valeur de $92\,000$ cal/mole, valeur très nettement différente de celle déterminée au début de la transformation. De même Ubbelohde ⁽³⁴⁾ a remarqué que les explosions dans les solides sont souvent caractérisées par la présence d'une

⁽³⁴⁾ UBBELOHDE, in W. E. GARNER, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 270.

période d'incubation et le temps correspondant est généralement lié à la température par une équation d'Arrhénius. Ces faits prouvent que la période d'incubation doit correspondre à un processus thermiquement activé, et il résulte de nos observations qu'elle apparaît comme un phénomène différent de la transformation.

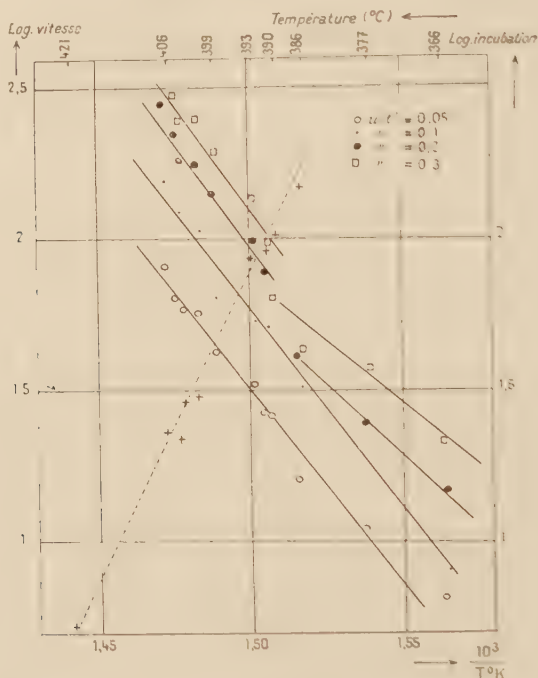


Fig. 5. — Variation du logarithme de la vitesse en fonction de $1/T$ pour un degré d'avancement donné de la transformation de l'aragonite précipitée.

En trait pointillé figure la droite d'Arrhénius relative à la période d'incubation : + indique le logarithme de la durée de cette période mesurée à $T^{\circ} \text{K}$.

b) ARAGONITE NATURELLE. — L'étude a été faite sur un assez gros cristal d'aragonite naturelle transparente et pratiquement incolore. Le diagramme de diffraction des rayons X est celui d'une aragonite pure. La spectrographie révèle des traces de strontium et de silicium.

Des dilatométries ont été faites dans le sens de l'axe c sur des fragments du gros cristal ; elles ont révélé le caractère non homogène de ce cristal. Suivant la partie sur laquelle on a fait le prélèvement, la température de début de transformation varie entre 410° et 450°C . et

la courbe présente deux allures différentes : d'abord une transformation rapide après la période d'incubation, puis l'expansion s'arrête pratiquement pour reprendre ensuite lentement (fig. 6a). Les courbes n'étant pas reproductibles, nous avons repris l'étude sur une fraction de ce gros cristal que nous avons broyé finement (fig. 6b). Nous avons

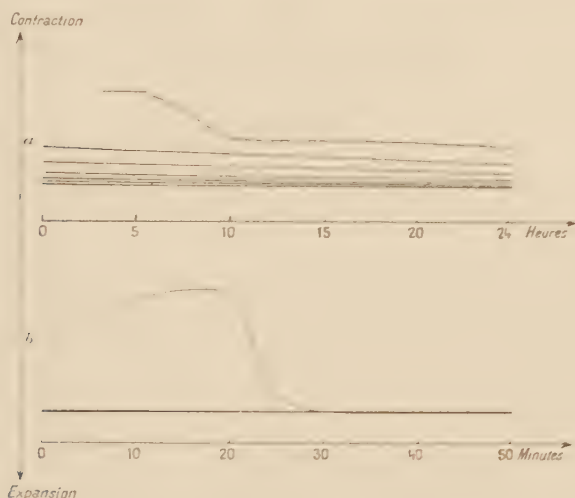


Fig. 6. — Dilatométries isothermes relatives à l'aragonite naturelle transparente :

- a) Fragment de gros cristal étudié dans le sens de l'axe c : isotherme 404° C enregistrée sur cylindre faisant un tour en 24 heures ;
- b) éprouvette faite avec l'aragonite naturelle broyée et comprimée : isotherme 464° C enregistrée sur cylindre faisant un tour en 52 minutes.

ainsi obtenu des dilatométries reproductibles et leur étude entre 422° et 464° C nous a permis de déterminer la valeur $E = 84\,000$ cal mole jusqu'à 20 p. 100 de la transformation (fig. 7).

La période d'incubation suit également une loi analogue à la loi d'Arrhénius et l'énergie d'activation que l'on peut déterminer est égale à environ $75\,000$ cal mole (fig. 10b) ; cette valeur est encore très nettement différente de celle déterminée au début de la transformation. Il est intéressant de remarquer que la période d'incubation se retrouve dans l'aragonite naturelle et qu'elle est extrêmement marquée (fig. 6a) ; dans les éprouvettes comprimées, une transformation faible pourrait être masquée dans les dilatométries par le jeu des cristallites à l'intérieur de l'agrégat, mais cette éventualité est à éliminer dans le cas d'un cristal unique.

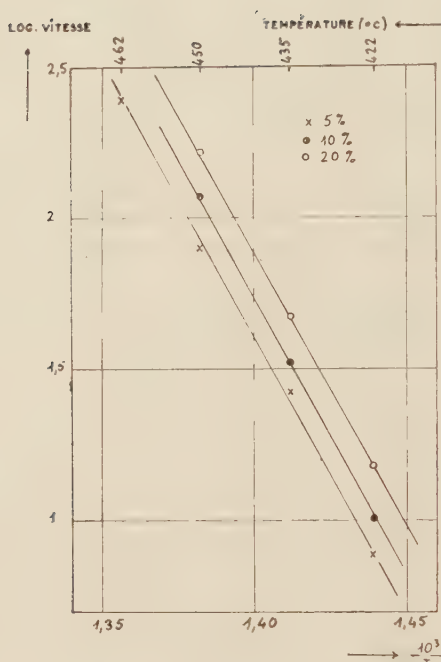


Fig. 7. — Variation du logarithme de la vitesse en fonction de $1/T$ pour un degré d'avancement donné de la transformation de l'aragonite naturelle.

2. **Interprétation des isothermes dilatométriques.** — Les énergies d'activation que nous venons de déterminer caractérisent l'influence de la température sur la vitesse de transformation. Pour compléter l'étude cinétique, nous avons cherché à établir l'équation qui pouvait lier la fraction transformée $u(t)$ au temps t dans les courbes isothermes. Une interprétation théorique des courbes de transformation isotherme par germination et croissance a été donnée par Avrami ⁽³⁵⁾. Cet auteur a établi des relations quantitatives entre les vitesses de germination et de croissance et le volume transformé et, en faisant certaines hypothèses simplificatrices, il a abouti à une expression de la forme : $1 - u(t) = \exp - Bt^k$ (*).

⁽³⁵⁾ M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103 ; *ibid.*, 1940, **8**, 212 ; *ibid.*, 1941, **9**, 177.

(*) Remarquons que la relation de Mehl et Johnson $1 - u(t) = \exp - \frac{4}{3} \frac{NG^3 t^4}{S}$ correspond à un cas particulier de cette formule plus générale (voir *Trans. AIME*, 1939, **135**, 416).

B est une constante à une température donnée, elle dépend des vitesses de germination et de croissance ; k est une constante qui dépend du mode de croissance et qui peut être déterminée dans des cas simples.

Il était intéressant de voir si la relation d'Avrami, qui s'applique bien à la recristallisation de l'aluminium ⁽³⁶⁾ et à la transformation de l'étain blanc en étain gris ⁽²¹⁾ était également valable dans le cas de la transformation aragonite-calcite. Cette relation s'écrit sous forme logarithmique :

$$\log. \log \frac{1}{1-u(t)} = k \log t + \text{constante.}$$

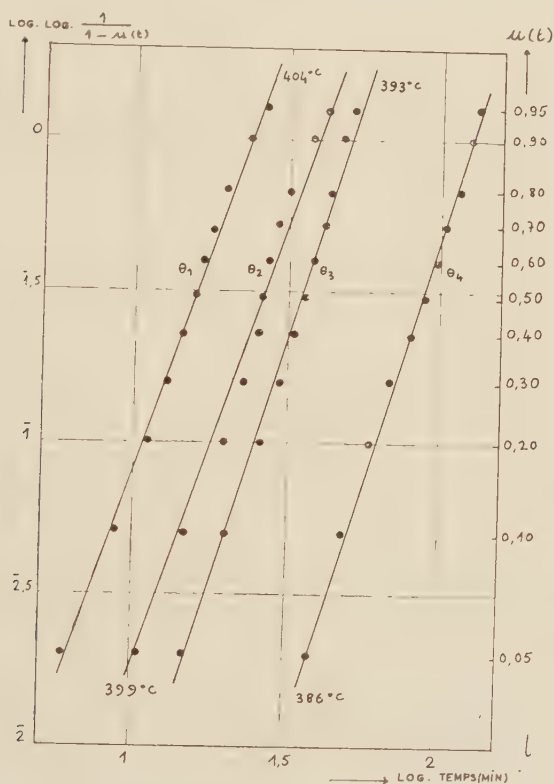


Fig. 8 a. — Variation de $\log. \log \frac{1}{1-u(t)}$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes : aragonite précipitée. Isothermes $\theta_1=404^\circ \text{ C}$; $\theta_2=399^\circ \text{ C}$; $\theta_3=393^\circ \text{ C}$; $\theta_4=386^\circ \text{ C}$.

⁽³⁶⁾ PERRYMAN, *Trans. AIME*, 1955, 203, 1053.

Nous avons porté les valeurs du premier membre de cette équation en fonction de $\log t$ pour différentes températures (*). Toutes les isothermes ont donné des droites aussi bien dans le cas de l'aragonite précipitée (fig. 8 a) que dans le cas de l'aragonite naturelle (fig. 8 b) et la relation précédente se trouve vérifiée.



Fig. 8 b. — Variation de $\log.\log \frac{1}{1-u(t)}$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes : aragonite naturelle broyée et comprimée. Isothermes : $\theta_1 = 464^\circ \text{ C}$; $\theta_2 = 450^\circ \text{ C}$; $\theta_3 = 435^\circ \text{ C}$.

Un autre aspect des calculs d'Avrami est le suivant : on suppose que les variations de la probabilité de germination n et de la vitesse de croissance, en fonction des facteurs extérieurs, sont approximativement proportionnelles dans un grand intervalle de température et de concentration : on aboutit ainsi à une expression de la fraction transformée $u(t)$ qui ne dépend que du produit nt (**); on suppose aussi que la

(*) L'origine des temps a été prise à la fin de la période d'incubation, une des hypothèses d'Avrami étant de négliger cette période.

(**) L'origine des temps correspond au début du traitement isotherme, c'est-à-dire à la fin de la mise en température de l'échantillon.

probabilité de germination n varie avec la température selon la loi $n = n_0 \exp -E/RT$. Il résulte de ces hypothèses que :

a) POUR UNE PRÉPARATION DONNÉE, c'est-à-dire une répartition donnée de la forme et de la grosseur des grains, la fraction d'aragonite transformée $u(t)$ ne dépendrait que du produit nt et la transformation serait caractérisée par la courbe donnant $u(t)$ en fonction de nt . Par suite, si n est constant à une température donnée, les courbes isothermes donnant la fraction transformée, $u(t)$ en fonction de $\log t$ doivent se déduire l'une de l'autre par la translation $-\log n$ le long de l'axe $\log t$. La vérification est bonne dans le cas de l'aragonite précipitée, mais elle ne l'est pas dans le cas de l'aragonite naturelle (fig. 9).

Fig. 9 a.

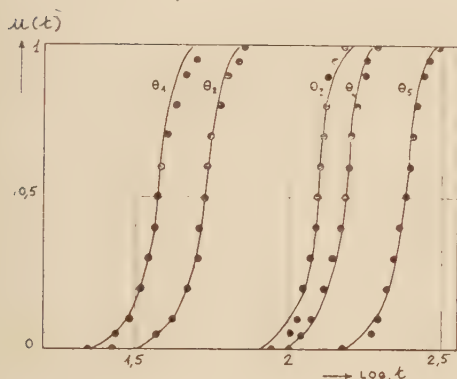


Fig. 9. — Courbes isothermes donnant la fraction transformée $u(t)$ en fonction de $\log t$:

- a) pour l'aragonite précipitée à $\theta_1 = 404^\circ \text{ C}$;
 $\theta_2 = 399^\circ \text{ C}$; $\theta_3 = 393^\circ \text{ C}$; $\theta_4 = 390^\circ \text{ C}$;
 $\theta_5 = 386^\circ \text{ C}$;
 b) pour l'aragonite naturelle à $\theta_1 = 464^\circ \text{ C}$;
 $\theta_2 = 450^\circ \text{ C}$; $\theta_3 = 435^\circ \text{ C}$; $\theta_4 = 422^\circ \text{ C}$.
 La courbe correspondant à θ_4 a été reportée à θ_1 , θ_2 , θ_3 et on voit que les points expérimentaux s'éloignent de plus en plus de cette courbe quand la température s'élève.

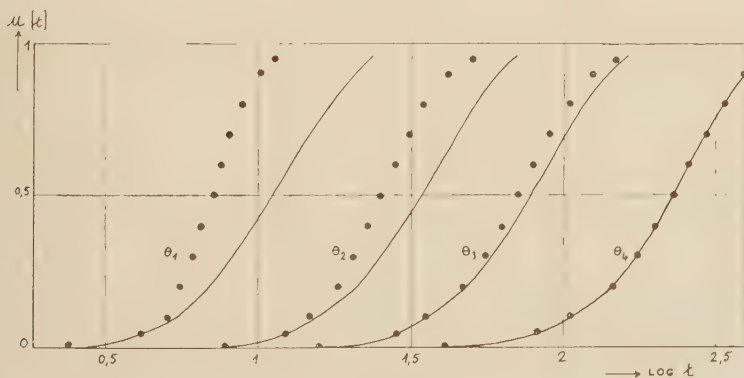


Fig. 9 b.

b) POUR UN ÉTAT D'AVANCEMENT DONNÉ DE LA TRANSFORMATION, C'EST-À-DIRE $u(t)$ DONNÉ, le produit nt SERAIT FIXÉ QUELLE QUE SOIT LA TEMPÉRATURE. — Par suite, $\log t = -\log n + \text{constante}$ et $\log t$ varie comme $-\log n$ à une constante près. Le temps correspondant à $u(t)$

Fig. 10 a.

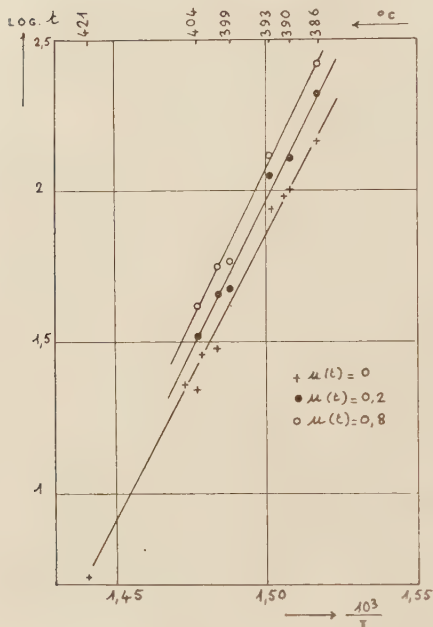


Fig. 10 b.

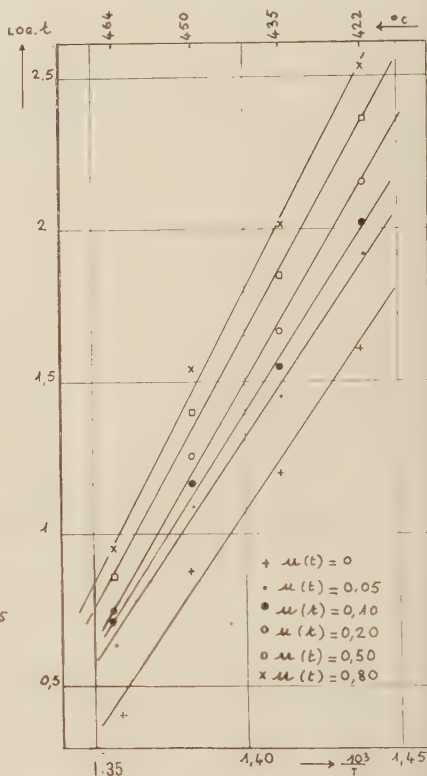


Fig. 10. — Variation du logarithme de la durée du traitement isotherme pour $u(t)$ en fonction de $1/T$ dans le cas :

a) de l'aragonite précipitée ;

b) de l'aragonite naturelle broyée et comprimée.

donné varierait exponentiellement avec la température et la représentation graphique des variations de $\log t$ en fonction de $1/T$ donnerait des droites dont la pente permettrait de déterminer l'énergie d'activation de la probabilité de germination. Nous avons porté les valeurs de $\log t$ en fonction de $1/T$ pour $u(t) = 0; 0,05; 0,1; \dots; 0,8$ aussi bien pour l'aragonite naturelle que pour l'aragonite précipitée; les points expérimentaux s'alignent assez bien comme le montre la figure 10. Pour l'aragonite précipitée, la pente des droites reste constante et correspond à $E = 95\,000$ cal mole. Pour l'aragonite naturelle, la

pente des droites croît progressivement de $u(t)=0$ à $u(t)=0,8$ et les valeurs de E croissent de 68 000 à 88 000 cal/mole; par suite la probabilité de germination diminue à mesure que la transformation avance. Ce dernier résultat explique pourquoi, dans le cas de l'aragonite naturelle, les courbes isothermes, tracées en fonction de $\log t$, ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation le long de l'axe $\log t$; cette translation n'est en effet pas possible puisque la valeur n ne reste pas constante au cours de la transformation.

En résumé, l'étude des courbes de transformation isothermes a permis de déterminer une énergie d'activation au début de la transformation, et cette valeur est beaucoup plus grande pour l'aragonite naturelle, qui se transforme rapidement vers 470° C, que pour l'aragonite précipitée, qui se transforme rapidement vers 410° C. La période d'incubation ne dépend pas de la longueur de l'éprouvette étudiée et elle varie avec la température selon la loi d'Arrhénius; les valeurs de l'énergie d'activation correspondante sont nettement différentes de celles déterminées au début de la transformation. Le phénomène d'incubation apparaît ainsi comme un processus thermiquement activé, mais différent de la transformation proprement dite. La loi de transformation isotherme est de la forme établie pour les transformations par germination et croissance dans les deux cas examinés. De plus, les courbes de transformation isotherme, construites en fonction de $\log t$, se déduisent l'une de l'autre par translation le long de l'axe $\log t$ dans le cas de l'aragonite précipitée, mais cette propriété n'est pas vérifiée pour l'aragonite naturelle.

CHAPITRE IV

Influence des conditions de préparation et des impuretés sur la vitesse de transformation.

De nombreux travaux ont montré que la vitesse de transformation pour un composé donné pouvait varier avec la méthode de préparation utilisée ou les impuretés présentes dans ce composé. Sachse et Haase⁽³⁷⁾ ont étudié l'influence de la pureté de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ sur la vitesse de transformation en $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. De Boer et Selwood⁽³⁸⁾ montrent que la stabilité de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ est augmentée par la présence du petit ion Al^{3+} et

(37) SACHSE et HAASE, *Z. physik. Chem.*, 1930, A **148**, 401.

(38) F. E. DE BOER et P. W. SELWOOD, *J. Amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3365.

diminuée par celle du gros ion La^{3+} , l'ion Ga^{3+} qui a pratiquement le même rayon que l'ion Fe^{3+} n'a pas d'action sur cette stabilité. D'après R. Roy ⁽³⁹⁾, la température de transformation de BaTiO_3 cubique en BaTiO_3 hexagonal qui est de 1460°C est élevée de façon notable par l'addition de tout ion petit, en particulier l'addition de 0,5 mole p. 100 de CaTiO_3 augmente cette température de plus de 100°C . Selon Gregg et Razouk ⁽⁴⁰⁾, la vitesse de décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ varie avec la méthode de préparation de cet hydroxyde. La transformation de l'aragonite en calcite est également très sensible à la méthode de préparation utilisée ; la stabilité de l'aragonite, que nous caractérisons par la température de début de transformation, varie suivant les ions étrangers retenus en faible quantité au cours de la préparation. Nous avons étudié systématiquement l'influence des conditions de préparation de l'aragonite, puis nous avons introduit volontairement des impuretés alcalines ou alcalino-terreuses dans la poudre d'aragonite pour étudier ensuite sa transformation en calcite.

1. **Étude de l'influence des conditions de préparation.** — Nous avons fait deux séries de doubles décompositions : l'une à partir de CaCl_2 et de différents carbonates alcalins, l'autre à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et des mêmes carbonates alcalins.

a) **DANS LA SÉRIE PRÉPARÉE À PARTIR DE CaCl_2 ,** les diagrammes de rayons X ne permettent pas de déceler de différences quoique l'aspect des cristaux et leurs dimensions varient d'un mode de préparation à l'autre.

TABLEAU IV. — *Aragonites de la série CaCl_2 .*

Carbonate alcalin utilisé	Na_2CO_3	K_2CO_3	KHCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Cs_2CO_3
Dimension moyenne des cristaux en μ .	2	10	8	10	—
$\Delta\theta$ en $^\circ\text{C}$	366-406	441-467	438-470	428-456	440-465
E d'incubation ± 3000 cal/mole.	95'000	75 000	106 000	110 000	116 000
E transformation ± 3000 cal/mole					
pour $u(t) = 0,05$	60 000	85 000	80 000	80 000	—
$u(t) = 0,1$	60 000	75 000	80 000	80 000	86 000

La tableau IV indique, selon le carbonate utilisé, la dimension moyenne des aiguilles d'aragonite, le domaine de température $\Delta\theta$ où la

⁽³⁹⁾ R. Roy, III^e Congrès int. Crist. Paris, juillet 1954.

⁽⁴⁰⁾ GREGG et RAZOUK, J. Chem. Soc., 1949, S. 36.

transformation a pu être étudiée et les différentes valeurs E déterminées pour l'énergie d'activation de la période d'incubation et de la transformation. Nous constatons une nette différence entre l'aragonite obtenue à partir de Na_2CO_3 , dont l'étude a été faite au chapitre précédent, et les autres qui sont, elles, assez voisines.

La loi de transformation isotherme : $1 - u(t) = \exp - Bt^k$ se trouve bien vérifiée, sauf dans le cas de l'aragonite précipitée à partir de Rb_2CO_3 (fig. 11), et les courbes de transformation isotherme construites en fonction de $\log t$ se déduisent bien l'une de l'autre par translation le long de l'axe $\log t$ (fig. 12). Il est intéressant de remarquer qu'à chaque mode de préparation de l'aragonite, on peut faire correspondre une courbe de transformation isotherme qui apparaît comme caractéristique de la transformation de l'aragonite étudiée (fig. 13).

b) LA SÉRIE DE PRÉCIPITÉS OBTENUS À PARTIR DE NITRATE DE CALCIUM s'est révélée très différente de la précédente :

— avec Na_2CO_3 et K_2CO_3 , l'aragonite obtenue ne présente pas de traces de calcite dans les diagrammes de rayons X, mais les raies de ces diagrammes sont très floues ;

— avec $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, on a précipité presque uniquement de la vaterite avec des traces d'aragonite et de calcite ;

— seul KHCO_3 a donné un produit absolument comparable à celui de la série précédente, tant au point de vue de l'aspect des cristaux au microscope, qu'au point de vue des diagrammes de rayons X.

Le trait le plus frappant dans les courbes de transformation est l'importance du retrait qui suit la transformation des aragonites obtenues à partir de carbonate de sodium et de carbonate de potassium⁽⁴¹⁾. Le frittage intervient même avant le début de la transformation, il interfère avec la période d'incubation et probablement avec le début de la transformation. Cependant la vitesse de ce frittage préliminaire diminue rapidement et nous pensons que nous ne faisons pas une grosse erreur en admettant que la période d'incubation prend fin au moment où l'expansion commence à se manifester. Cette aptitude au frittage se manifeste déjà au cours de la compression des éprouvettes. La poudre, dont l'aspect macroscopique est différent de celui des préparations précédentes sans doute à cause d'un état de surface différent, donne, après compression, des pastilles très compactes, très dures et résistantes. L'expansion correspondant à la transformation est plus faible que dans les cas précédents et il y a toute chance pour que le frittage intervienne au cours même de la transformation. Après frittage, nous avons pu obtenir une surface brillante par polissage sur feutre avec une suspension très diluée d'alumine, mais nous n'avons pas pu avoir de surface polie à

(41) H. MONDANGE, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1648.

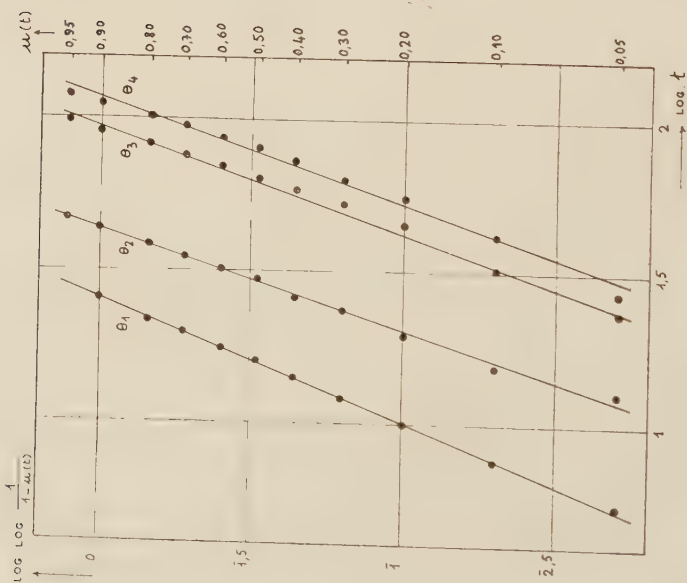


Fig. 11 a.

Fig. 11. — Variation de $\log, \log 1/(1-u(t))$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes pour les aragonites précipitées à partir de $CaCl_2$ et :

a) K_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 467^\circ C$; $\theta_2 = 461^\circ C$; $\theta_3 = 448^\circ C$; $\theta_4 = 441^\circ C$;
 b) $KHCO_3$: isothermes $\theta_1 = 476^\circ C$; $\theta_2 = 460^\circ C$; $\theta_3 = 452^\circ C$;

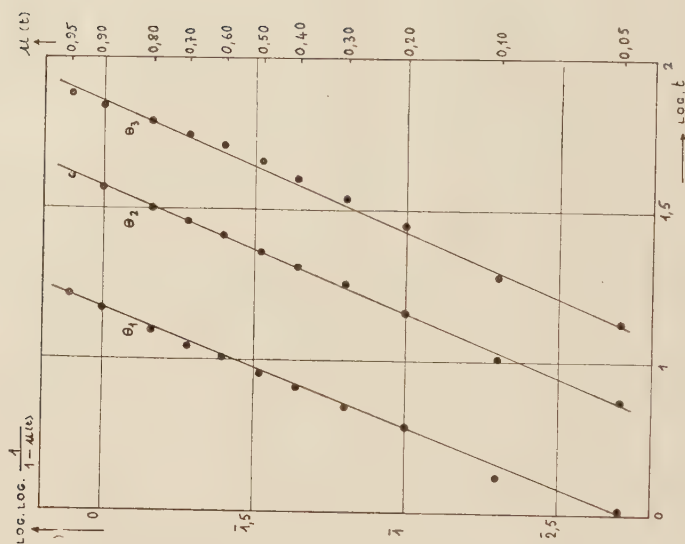


Fig. 11 b.

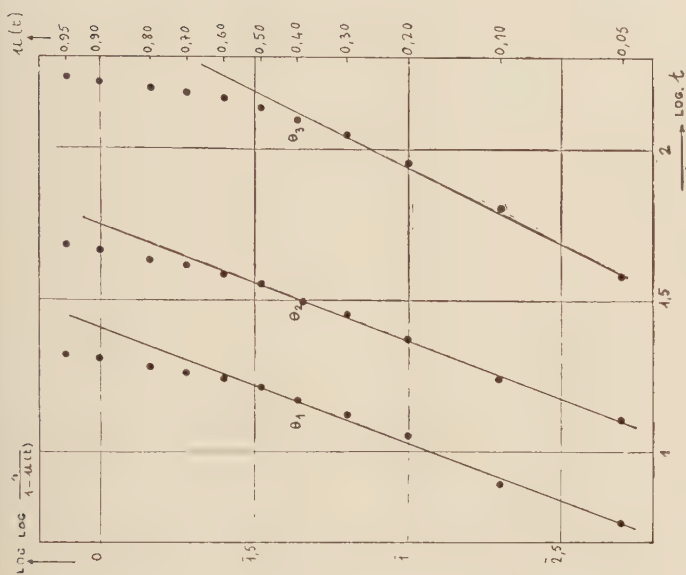


Fig. 11 d.

Fig. 11. — Variation de $\log \log 1/(1-u(t))$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes pour les aragonites précipitées à partir de CaCl_2 et :

c) Cs_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 465^\circ \text{C}$; $\theta_2 = 460^\circ \text{C}$; $\theta_3 = 456^\circ \text{C}$; $\theta_4 = 451^\circ \text{C}$;
 d) Rb_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 466^\circ \text{C}$; $\theta_2 = 460^\circ \text{C}$; $\theta_3 = 442^\circ \text{C}$.

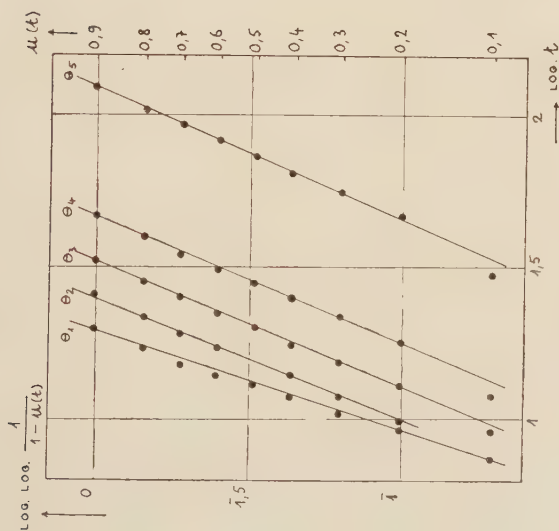


Fig. 11 c.

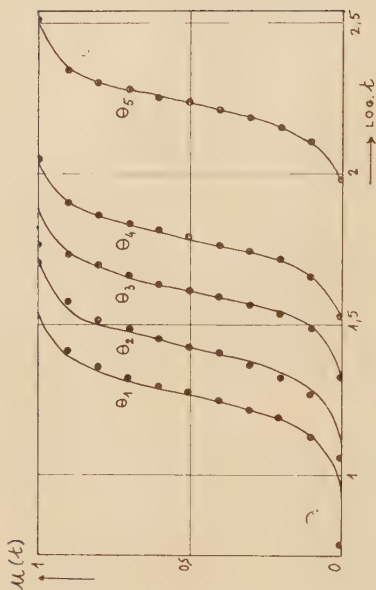


Fig. 12 c.

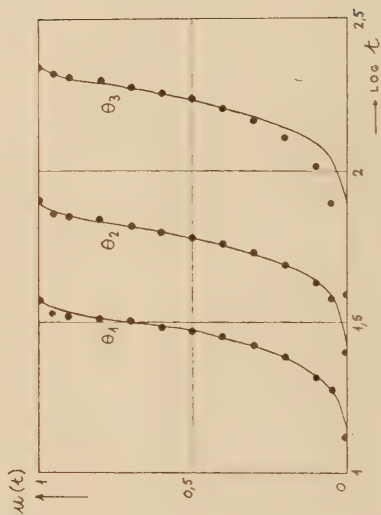


Fig. 12 d.

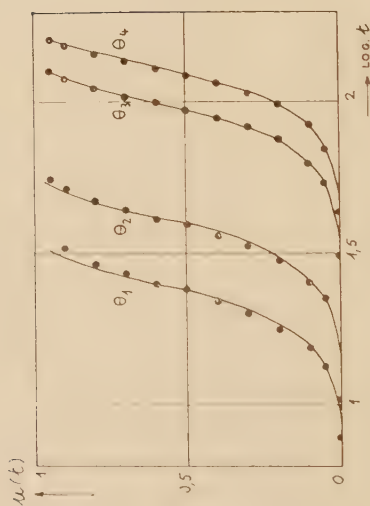


Fig. 12 a.

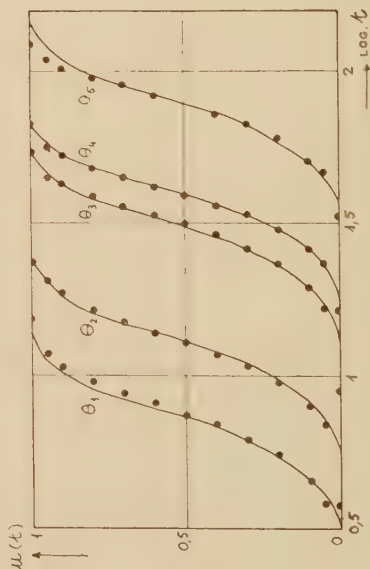


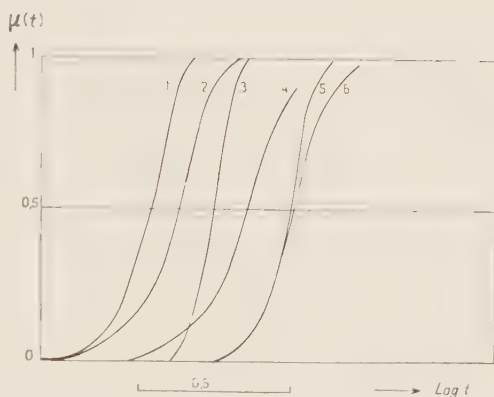
Fig. 12 b.

Fig. 12. — Courbes isothermes donnant $u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutespour les aragonites précipitées à partir de CaCl_2 et :

a) K_2CO_3 : $\Theta_1 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_2 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_3 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_4 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_5 = 46.0^\circ \text{C}$;
 b) KHCO_3 : $\Theta_1 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_2 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_3 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_4 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_5 = 46.0^\circ \text{C}$;
 c) K_2CO_3 : $\Theta_1 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_2 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_3 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_4 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_5 = 46.0^\circ \text{C}$;
 d) KHCO_3 : $\Theta_1 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_2 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_3 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_4 = 46.0^\circ \text{C}$; $\Theta_5 = 46.0^\circ \text{C}$;

Fig. 13. — Types de courbes de transformation isotherme donnant $u(t)$ en fonction de $\log t$; chaque courbe correspond à une aragonite précipitée à 100° à partir de solutions normales de :

- 1) KHCO_3 et CaCl_2 ;
- 2) K_2CO_3 et CaCl_2 (aragonite B) ;
- 3) Na_2CO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ contenant du magnésium comme impureté ;
- 4) Na_2CO_3 et $(0,99 + 0,01 \text{ Ba})\text{Cl}_2$;
- 5) Na_2CO_3 et CaCl_2 (aragonite A) ;
- 6) CS_2CO_3 et CaCl_2 .



l'échelle du microscope pour examiner la structure. Ce résultat prouve néanmoins la bonne cohésion des particules de l'éprouvette transformée et frittée; aucune des préparations précédentes ne nous a permis d'obtenir par polissage une surface brillante des éprouvettes.

TABLEAU V. — *Aragonites de la série $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.*

Carbonate alcalin utilisé	Na_2CO_3	K_2CO_3	KHCO_3
Dimension moyenne des cristaux en μ	18	15	10
$\Delta\theta$ en $^\circ\text{C}$	410-455	430-465	440-470
E transformation $\pm$ 3 000 cal/mole	$\left\{ \begin{array}{l} u(t) = 0,05 \\ u(t) = 0,1 \\ u(t) = 0,2 \\ u(t) = 0,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 75\ 000 \\ 72\ 000 \\ 72\ 000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 83\ 000 \\ 87\ 000 \\ 96\ 000 \\ 93\ 000 \end{array} \right.$
E germination $\pm$ 3 000 cal/mole	$\left\{ \begin{array}{l} u(t) = 0 \\ u(t) = 0,1 \\ u(t) = 0,2 \\ u(t) = 0,5 \\ u(t) = 0,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 93\ 000 \\ 82\ 000 \\ 78\ 000 \\ 74\ 000 \\ 73\ 000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 105\ 000 \\ 95\ 000 \\ 95\ 000 \\ 95\ 000 \\ 95\ 000 \end{array} \right.$
E frittage cal/mole.	72 000	95 000	—

Si nous comparons le tableau V établi pour cette série au tableau IV établi pour la série précédente, nous ne constatons pas de grosses différences dans les valeurs des énergies d'activation de l'incubation et de la transformation, mais le domaine de température où nous avons pu étudier la transformation des aragonites précipitées à partir du carbonate de sodium est beaucoup plus élevé dans la série nitrate que dans

la série chlorure. De plus, l'importance du frittage dans la série nitrate a permis de déterminer une énergie d'activation de ce frittage; nous avons pris comme mesure de la vitesse de frittage, le temps nécessaire pour que le retrait dû au frittage soit égal à l'expansion due à la transformation. En portant le logarithme de ce temps en fonction de $1/T$, nous avons obtenu des droites dont la pente a permis de calculer l'énergie d'activation (fig. 14). Cette énergie d'activation de frittage, comme l'énergie d'activation de la transformation, est plus grande quand l'aragonite a été préparée à partir de K_2CO_3 que lorsqu'elle l'a été à partir de Na_2CO_3 .

Fig. 14 a.

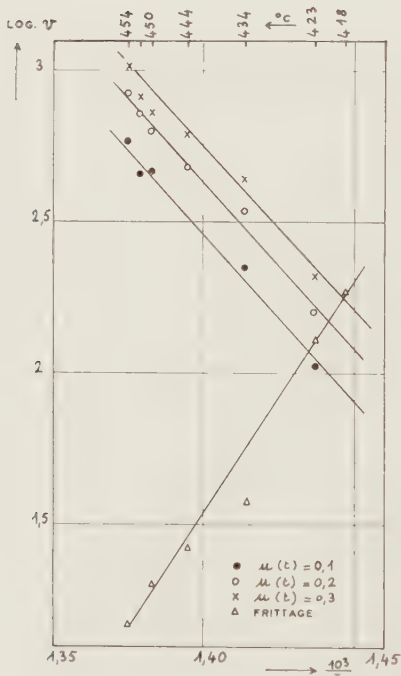


Fig. 14 b.

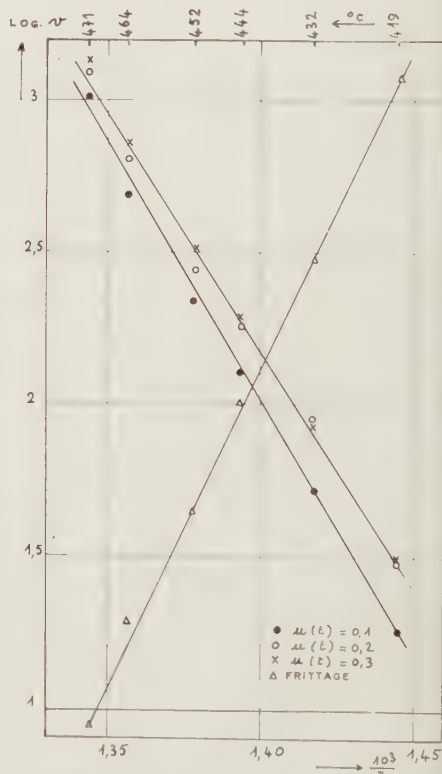


Fig. 14. — Variation du logarithme de la vitesse à 10, 20 et 30 p. 100 de la transformation en fonction de $1/T$ pour les aragonites précipitées à partir de $Ca(NO_3)_2$ et de :

a) Na_2CO_3 ;

b) K_2CO_3 .

Δ indique le log du temps nécessaire pour que le retrait dû au frittage soit égal à l'expansion due à la transformation. La droite correspondante permet de calculer l'énergie d'activation du frittage.

Quant à l'aragonite précipitée à partir de KHCO_3 , l'analogie avec l'aragonite obtenue dans la série précédente, déjà annoncée par l'aspect des cristaux au microscope et le diagramme de rayons X, se trouve confirmée par l'analyse des courbes dilatométriques. La courbe isotherme type $u(t)$ en fonction de $\log t$ se superpose exactement à celle du précipité de la série précédente. Le frittage est du même ordre également.

La similitude totale des précipités obtenus à partir du bicarbonate de potassium d'une part, la différence enregistrée dans les deux séries quand on utilise le carbonate de sodium et le carbonate de potassium d'autre part, nous ont paru anormales. Nous avons alors précipité une aragonite en utilisant un nitrate de calcium pur pour analyse d'une autre provenance et le même carbonate de sodium que précédemment. Le diagramme de rayons X correspondant à l'aragonite ainsi obtenue ne présente plus de raies floues (fig. 15) et la cinétique de la transformation est totalement différente : le domaine de température où la transformation peut être étudiée est compris entre 355° et 404°C , le frittage est très faible (fig. 16). Ces résultats ne pouvaient s'expliquer

Fig. 15 a.

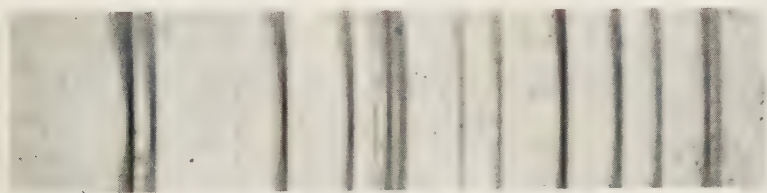


Fig. 15 b.

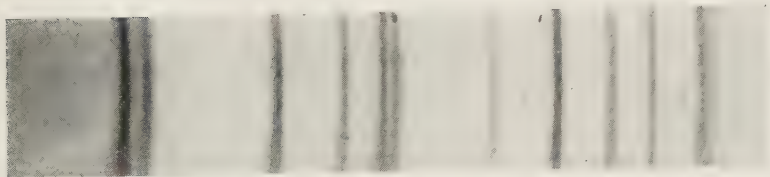


Fig. 15. — Diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour les aragonites précipitées à partir de Na_2CO_3 et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

- a) la solution de nitrate de calcium ne contenait pas de magnésium ;
- b) la solution de nitrate de calcium contenait du magnésium.

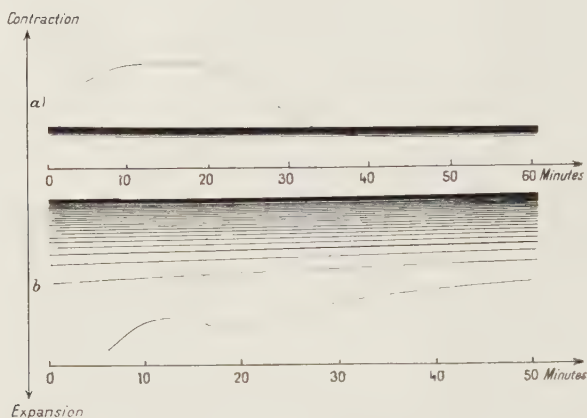


Fig. 16. — Dilatométries isothermes relatives aux aragonites précipitées à partir de Na_2CO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

- a) la solution de nitrate de calcium ne contient pratiquement pas de magnésium ; isotherme 380°C ;
 b) la solution de nitrate de calcium contient du magnésium comme impureté ; isotherme 445°C .

que par une différence de pureté entre les nitrates de calcium utilisés. L'analyse a montré que le premier nitrate de calcium utilisé contenait une quantité notable de magnésium et que l'aragonite obtenue à partir de ce nitrate et de carbonate de sodium retenait environ 0,3 p. 100 de magnésium. Les deux nitrates de calcium ont été soumis à des examens spectrographiques : tous les deux contiennent des traces de Na, Sr, Fe, mais la teneur en Mg, très faible dans un cas, est de l'ordre de 2 p. 100 dans l'autre. Nous avons vérifié que les aragonites, obtenues à partir de carbonate de sodium et de nitrate de calcium pratiquement pur auquel on ajoute volontairement un peu de nitrate de magnésium, présentent un diagramme de rayons X à raies floues et une transformation en calcite suivie d'un frittage très important.

Nous avons également observé que le magnésium facilement entraîné dans l'aragonite quand on opère en milieu carbonate de sodium ou carbonate de potassium, ne l'est pas quand l'aragonite est précipitée en milieu bicarbonate de potassium dont le pH est plus bas. Le comportement des précipités obtenus à partir du nitrate de calcium n'est donc différent de celui des précipités obtenus à partir du chlorure de calcium que parce que les premiers ont entraîné le magnésium présent dans la solution de nitrate.

Cet ensemble d'expériences nous a amené à doser les ions étrangers entraînés au cours de la précipitation : Na^+ a été dosé au pho-

tomètre à flamme, K^+ par activation à la pile, Mg^{2+} par dosage colorimétrique au jaune thiazol ⁽⁴²⁾, Cl^- par le louche obtenu avec le nitrate d'argent, NO_3^- par colorimétrie en milieu très sulfurique à l'aide de la diphenylamine sulfonate de sodium ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾. Rappelons que toutes ces aragonites étaient soigneusement lavées; chaque précipité de 10 g environ était repris et agité dans un grand ballon d'eau distillée, puis lavé abondamment sur Buchner (3 à 4 litres d'eau). Des travaux anciens ⁽⁴⁵⁾ avaient déjà signalé que les sels alcalins servant à la préparation du carbonate de calcium étaient fortement retenus par le précipité malgré des lavages répétés. Pour nous rendre compte de l'efficacité du lavage, une aragonite A n'a pas été lavée à l'eau, mais seulement essorée et arrosée de 100 cm³ d'alcool pour entraîner le reste de la liqueur mère. Le tableau VI montre que la différence entre les deux précipités A, lavé et non lavé, est assez faible. Ces résultats prouvent que l'aragonite précipitée, même bien lavée, entraîne des teneurs notables de Na^+ , K^+ , Cl^- . Par suite, selon la méthode de préparation utilisée, les aragonites précipitées entraînent des impuretés différentes qui peuvent faciliter ou retarder la transformation en calcite.

TABLEAU VI

Dosage des ions retenus par les aragonites précipitées.

Aragonites précipitées à partir de :	p. 100 en poids d'ions étrangers	
	Cations	Anions
Na_2CO_3 et $CaCl_2$: aragonite A.	Na^+ 0,08	Cl^- 0,11
Aragonite A non lavée	Na^+ 0,12	Cl^- 0,14
K_2CO_3 et $CaCl_2$	K^+ 0,11	Cl^- 0,05
$KHCO_3$ et $CaCl_2$	K^+ 0,16	—
Na_2CO_3 et $Ca(NO_3)_2$	Na^+ 0,14 et Mg^{2+} 0,3	NO_3^- 0,008

La vitesse de transformation des aragonites naturelles varie aussi selon leur provenance. Nous avons étudié une série de sept échantillons d'aragonite de Têrue! (Espagne); la plupart des échantillons étaient différemment colorés et présentaient visiblement des accumulations d'impuretés suivant certains plans cristallins. L'étude dilato-

⁽⁴²⁾ Cl. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale*, Paris, 1954, **1**, 314.

⁽⁴³⁾ G. CHARLOT et R. GAUGUIN, *Dosages colorimétriques*, Paris, 1952.

⁽⁴⁴⁾ KOLTHOFF et NOPONEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1448.

⁽⁴⁵⁾ J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, éd. 1952, **3**, 818.

métrique a été faite sur des éprouvettes de chaque cristal broyé et comprimé. Selon l'échantillon examiné, la température de début de transformation varie entre 400° et 430° C, et l'énergie d'activation déterminée au début de la transformation varie entre 48 000 et 75 000 cal/mole. Les différences enregistrées dans les transformations ne dépendent peut-être pas uniquement de la présence de telle ou telle impureté. L'état de perfection cristalline des aragonites est sans aucun doute un facteur important, mais on a maintenant de fortes raisons de croire que ces deux facteurs sont étroitement liés.

2. **Influence des impuretés.** — *a) IMPURETÉS INTRODUITES DANS LA POUDRE PAR BROYAGE* — Les aragonites utilisées sont précipitées à partir de solutions N de : Na_2CO_3 et CaCl_2 (aragonite A) ou K_2CO_3 et CaCl_2 (aragonite B). NaCl , KCl et NaNO_3 à la teneur de 0,1 p. 100 en poids ont été broyés et mélangés intimement à la poudre avant la compression. Dans tous les cas, la vitesse est nettement accrue. L'influence de NaNO_3 est un peu différente en ce sens qu'elle supprime la période d'incubation sauf aux températures où la transformation est suffisamment lente : NaNO_3 qui cristallise dans le même système que la calcite exerce probablement une action de germe. Le tableau VII donne les valeurs des énergies d'activation déduites des résultats expérimentaux. L'énergie d'activation de la transformation n'est pas modifiée pratiquement par une addition de sel de sodium à l'aragonite A, mais l'énergie d'activation de la période d'incubation est nettement diminuée.

TABLEAU VII
*Influence du sodium sur les caractéristiques
de la transformation.*

Aragonite	$\Delta\theta$ en $^{\circ}\text{C}$	E incubation cal/mole	E transformation cal/mole pour $u(t) = 0,05$
A	366-406	92 000	60 000
A(Na)	350-390	73 000	56 000
A + 0,1 p. 100 NaCl	365-396	75 000	58 000
B	441-467	75 000	85 000
B + 0,1 p. 100 NaCl	405-448	65 000	62 000

b) IMPURETÉS INTRODUITES DANS LES SOLUTIONS SERVANT A LA PRÉCIPITATION DE L'ARAGONITE. — 1° *Ions alcalins.* — La solution N de chlorure de calcium utilisée contient 20 p. 100 d'un chlorure alcalin (Na, K ou Li). Les aragonites obtenues avec chacune de ces solutions et une solution 2 N de carbonate de sodium, sont appelées respectivement A(Na),

(AK), A(Li). Ces aragonites sont beaucoup moins stables que l'aragonite A obtenue par la méthode classique, comme le montrent les courbes de la figure 17 indiquant les différents domaines de la transformation.

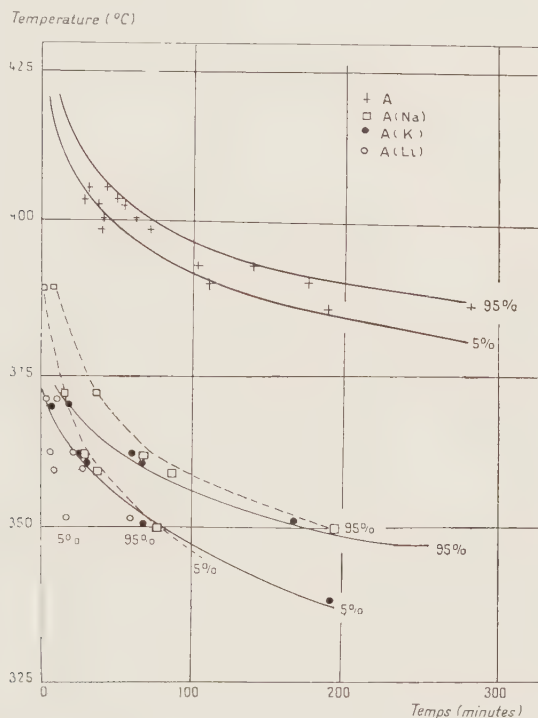


Fig. 17. — Courbes indiquant le temps nécessaire pour obtenir un certain pourcentage de transformation (5 et 95 p. 100) en fonction de la température : le domaine de transformation de l'aragonite A se distingue nettement de ceux de A(K) et A(Na) qui se chevauchent, celui de A(Li) est nettement au-dessous.

Remarquons que l'aragonite A(Li) étudiée a été préparée avec une solution de CaCl_2 contenant seulement 2 p. 100 de LiCl, afin de retrouver un domaine de stabilité assez proche de celui de A(Na) et A(K); l'aragonite préparée avec la solution de chlorure à 20 p. 100 de LiCl s'est révélée très instable et se transforme très rapidement dès 350°C. Le lithium a une grande influence sur la transformation, car la quantité de lithium retenu est assez faible. En effet le dosage au photomètre à flamme indique pour A(Li), obtenue à partir d'une solution de chlorure à 2 atomes Li p. 100 de Ca, une teneur en Li de 0,01 p. 100 et en Na de 0,5 p. 100; ces teneurs s'élèvent à

0,03 p. 100 Li et 0,56 p. 100 Na quand on a utilisé une solution de chlorures à 20 atomes de Li p. 100.

Le dosage du sodium indique une teneur en cet élément de 0,60 p. 100 dans l'aragonite A(Na) alors qu'elle est seulement de 0,08 p. 100 dans l'aragonite A. Ces aragonites retiennent aussi du chlore. Pour l'aragonite A, la teneur en chlore est de 0,11 p. 100 en bon accord avec la valeur qu'on pouvait prévoir d'après la teneur en sodium (0,12 p. 100 Cl) ; pour A(Na), la teneur en chlore est seulement de 0,02 p. 100, bien inférieure à la valeur prévue (0,9 p. 100), d'après le pourcentage de sodium. Des ions Cl⁻ et Na⁺ sont certainement adsorbés à la surface des précipités ; les micro-cristaux d'aragonite A présentent une surface d'adsorption beaucoup plus grande que les cristaux d'aragonite A(Na), ce qui peut expliquer la différence des teneurs en chlore. Les résultats obtenus pour le sodium font penser que cet ion n'est pas retenu de la même façon dans les deux cas. Pour l'aragonite A qui retient à peu près autant d'ions Na⁺ que d'ions Cl⁻, il y aurait surtout adsorption de NaCl à la surface des cristaux. Quant à l'aragonite A(Na) qui retient 45 fois plus d'ions Na⁺ que d'ions Cl⁻, il est fort possible que le sodium soit surtout présent dans le réseau, ou plus probablement dans les sous-joints de grains, où il introduirait des perturbations. Le phénomène d'incubation se trouverait facilité : l'énergie d'activation de la période d'incubation, qui était de l'ordre de 95 000 pour l'aragonite A passe à 73 000 pour A(Na). Par contre l'énergie d'activation de la transformation n'est pas modifiée : elle est égale à 60 000 cal/mole pour A et 58 000 cal/mole pour A(Na) (tableau VII, page 142).

2° *Ions alcalino-terreux*. — Une étude analogue montre que le magnésium et le strontium ont un effet stabilisateur qui augmente avec leur teneur. Le baryum au contraire facilite la transformation. Ces carbonates mixtes ont été précipités par la méthode indiquée par R. Faivre⁽¹⁶⁾ : une solution bouillante du sel soluble de calcium et du sel alcalino-terreux choisi est versée dans une solution bouillante de carbonate de sodium. Notre étude cinétique a été volontairement limitée aux carbonates mixtes contenant relativement peu de cations étrangers. Nous allons envisager successivement l'action de Mg²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺ sur la stabilité de l'aragonite obtenue.

MAGNÉSIUM. — Des aragonites ont été précipitées à 100° C à partir de solutions N de carbonate de sodium et d'un mélange de *nitrates* de calcium et de magnésium dans les proportions de 0,25 atome Mg pour 4, 2 ou 1 atome Ca. Les aragonites obtenues retiennent entre 0,2 et 1 p. 100 de magnésium. Dans tous les cas les diagrammes de

(16) R. FAIVRE, XI^e Congrès Int. Chimie pure et appliquée, Londres, 1947.

rayons X sont flous sans traces de calcite. La figure 18 qui groupe 4 dilatométries isothermes à 439°C montre que la vitesse de transformation diminue quand la teneur en magnésium croît. Toutes ces aragonites au magnésium présentent un frittage important. Comme la

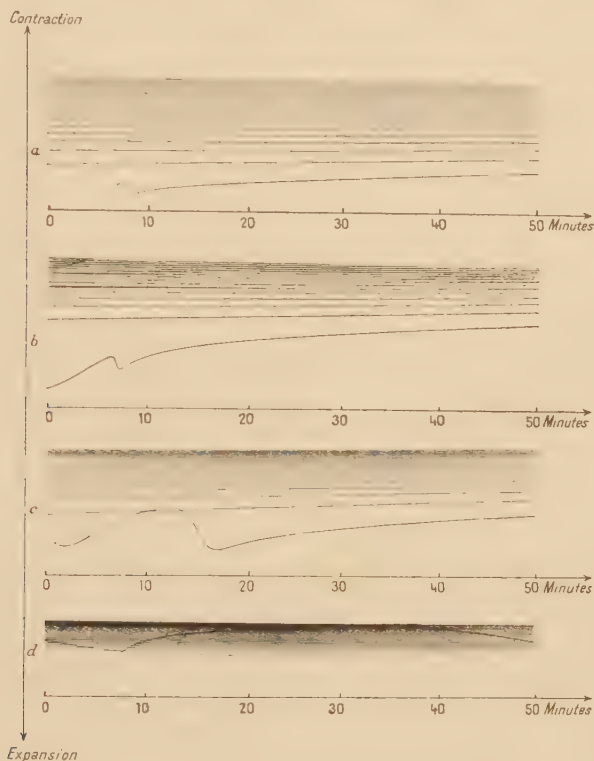


Fig. 18. — Dilatométries isothermes à 439°C relatives aux aragonites préparées à partir d'une solution de nitrate :

- a) de calcium pur ;
- b) contenant 0,25 atome Mg pour 4 atomes de Ca ;
- c) contenant 0,25 atome Mg pour 2 atomes Ca ;
- d) contenant 0,25 atome Mg pour 1 atome Ca.

Un tour du cylindre enregistreur = 52 minutes.

vitesse du frittage dépend de la vitesse de la transformation ⁽⁴⁷⁾, la comparaison des vitesses de frittage doit être faite pour une vitesse de transformation donnée. On constate alors que le frittage est très nette-

⁽⁴⁷⁾ M. PRUNA, Thèse Paris, 1951.

ment accéléré pour de petites additions de magnésium et que cet effet diminue ensuite quand la teneur en magnésium croît.

Une autre série de précipités, obtenus cette fois à partir de solutions de carbonate de sodium et d'un mélange de chlorures de calcium et de magnésium contenant des proportions de *Ca* et *Mg* identiques à celles des solutions de nitrates précédentes, permet de retrouver les caractéristiques dues vraisemblablement à la présence de magnésium : augmentation de la stabilité avec les teneurs croissantes de *Mg*, frittage important pour de faibles teneurs en *Mg*, puis diminution de ce frittage quand cette teneur augmente ; mais le domaine de température dans lequel nous avons pu étudier la transformation est plus bas dans cette deuxième série. La première série a été précipitée en présence d'ions NO_3^- , la seconde en présence d'ions Cl^- ; mais que ce soit là la seule raison de la différence constatée, rien n'est moins sûr. Chaque solution de chlorure et de nitrate apporte ses impuretés propres qui peuvent intervenir.

L'ensemble de ces expériences montre que la présence d'ions *Mg* favorise la formation d'aragonite. La stabilité des aragonites se trouve accrue quand la teneur en *Mg* augmente et cependant le carbonate de magnésium et la dolomie cristallisent dans le système rhomboédrique.

STRONTIUM. — R. Faivre ⁽⁴⁶⁾ a montré que la miscibilité des formes orthorhombiques des carbonates de calcium et de strontium était totale et que jusqu'à 12 atomes *Sr* p. 100, la transformation de l'aragonite conduisait à une calcite de même composition. Pour avoir une influence nette du strontium nous avons dû introduire des quantités notables de strontium dans l'aragonite. Nous avons préparé une série de précipités à partir de solutions contenant 4, 6 et 12 atomes *Sr* p. 100. Le strontium a un effet stabilisant certain comme le montrent les dilatométries isothermes à 390° C des figures 19c, 19d et 19e par rapport à l'aragonite étalon A (fig. 19b) : la vitesse de transformation diminue quand la teneur en strontium croît.

BARYUM. — D'après les travaux de R. Faivre (46), on aboutit, en opérant comme nous l'avons fait pour introduire le magnésium et le strontium dans le précipité, à un mélange d'aragonite pure et de calcite substituée au baryum. Cependant, nous avons tenté une préparation avec une solution de chlorure de calcium à 1 atome *Ba* p. 100 et nous avons effectivement obtenu une aragonite présentant des traces de calcite dans le diagramme de rayons X. La transformation de cette aragonite est beaucoup plus rapide que celle de l'aragonite A étalon (fig. 19a). L'étude cinétique faite entre 370° et 400° C, donne les valeurs de 110 000 cal/mole pour l'énergie d'activation de la période d'incubation et 100 000 cal/mole pour l'énergie d'activation au début

de la transformation ; notons que cette dernière valeur est presque deux fois plus élevée que celle déterminée pour l'aragonite A pourtant plus stable.

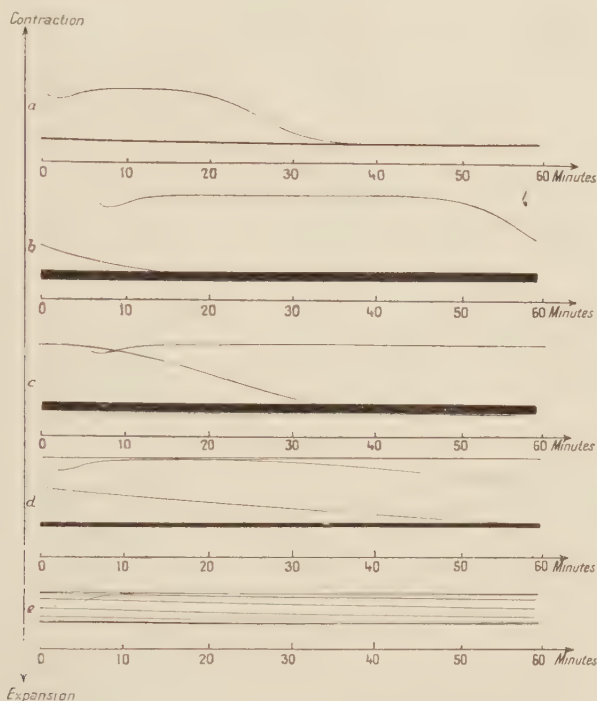


Fig. 19. — Dilatométries isothermes à 39,5° C relatives aux aragonites :

- a) à 1 atome de Ba p. 100 ;
- b) A : aragonite étalon préparée avec CaCl_2 pur ;
- c) à 4 atomes de Sr p. 100 ;
- d) à 6 atomes de Sr p. 100 ;
- e) à 12 atomes de Sr p. 100.

Un tour du cylindre enregistreur = 1 heure.

En résumé, nous constatons que l'ion Mg^{2+} de rayon ionique inférieur à celui du Ca^{2+} stabilise l'aragonite alors que le gros ion Ba^{2+} agit dans l'autre sens. C'est un résultat contraire à ce qu'on pourrait attendre si on considère seulement les rayons ioniques ; en effet, les carbonates des métaux de rayon ionique inférieur à celui du calcium qui est de 1,06 Å cristallisent dans le système rhomboédrique comme la calcite ; si ce rayon a une valeur supérieure à 1,06 Å, le carbonate correspondant cristallise dans le système orthorhombique comme l'aragonite. Peut-

être faut-il plutôt considérer l'effet perturbateur dû à la présence d'un ion étranger, effet qui doit être d'autant plus grand que cet ion diffère plus du Ca^{2+} tant au point de vue de sa grosseur qu'au point de vue de ses propriétés de polarisation. Remarquons aussi que l'effet produit sur la stabilité de l'aragonite par une impureté donnée est d'autant plus important que cette impureté est présente en plus grande quantité.

3. Essai d'interprétation des faits expérimentaux précédents. — Au cours de cette étude, nous avons montré l'existence de différentes énergies d'activation pour la période d'incubation et la vitesse de transformation, nous en avons calculé les valeurs pour la plupart des précipités. Nous avons déjà suggéré ⁽⁴⁸⁾ qu'une énergie d'activation de transformation plus faible pourrait caractériser un réseau plus perturbé car l'apport d'énergie thermique nécessaire serait plus faible. Nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 60 000 et 50 000 cal/mole pour les aragonites précipitées en présence d'ions Na^+ et Mg^{2+} , de 80 000 cal/mole pour celles précipitées en présence d'ions K^+ ou Cs^+ : on peut concevoir que les ions Na^+ et Mg^{2+} qui ont un pouvoir polarisant plus élevé que K^+ ou Cs^+ perturbent davantage les forces de liaison dans leur voisinage.

Il faut remarquer que cette valeur de l'énergie d'activation de la transformation n'apparaît pas comme un critère de la stabilité de l'aragonite étudiée : c'est ainsi que les températures de début de transformation pour l'aragonite précipitée en présence de Ba, pour l'aragonite A, et pour l'aragonite précipitée en présence de Mg, sont respectivement de 400°, 410° et 455° C alors que les énergies d'activation de la transformation sont de 100 000, 60 000 et 50 000 cal/mole. Si une transformation en phase homogène ne devient généralement mesurable qu'à une température d'autant plus élevée que son énergie d'activation est plus grande, ce n'est plus vrai dans le cas des solides. Cela tient à ce que les transformations dans l'état solide sont presque toujours précédées par une période d'incubation ; par suite, la température de début de transformation va d'abord dépendre de ce phénomène d'incubation qui, d'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, apparaît comme tout à fait différent de la transformation proprement dite.

Nos expériences ne nous permettent pas de préciser la nature de ce phénomène d'incubation, mais les idées modernes sur les défauts des cristaux permettent d'en proposer une interprétation. Comme Tompkins et Young ⁽⁴⁹⁾, on peut penser que le modèle des cristaux réels d'abord décrits par les métallurgistes est aussi valable pour les cristaux ioniques : chaque petit cristal serait traversé par un réseau irrégulier de disloca-

⁽⁴⁸⁾ G. CHAUDRON, H. MONDANGE et M. PRUNA, *Proc. Int. symposium reactivity of solids*, Gothenburg, 1952, 9.

⁽⁴⁹⁾ F. C. TOMPKINS et D. A. YOUNG, *Disc. Faraday Soc.*, 1957, n° 23, 203.

tions qui déterminerait des blocs mosaïques et contiendrait des impuretés absorbées au cours de la croissance. Ces idées se trouvent confirmées par les expériences de Mitchell ⁽⁵⁰⁾ et Amelinckx ⁽⁵¹⁾. Puisque de tels défauts existent dans les cristaux, on conçoit qu'une modification va se produire dans leur répartition au cours du recuit correspondant à la période d'incubation. Il est intéressant de signaler à ce propos l'observation faite par P. Gence ⁽⁵²⁾ : celui-ci constate une augmentation du frottement interne avant toute transformation isotherme dans les alliages métalliques ; il attribue cet effet à des distorsions élastiques introduites dans le réseau cristallin par des migrations d'atomes ; peut-être s'agit-il là d'interactions entre défauts. Le phénomène d'incubation pourrait correspondre à un réarrangement des imperfections cristallines : un tel réarrangement serait nécessaire pour que la germination se produise. Ces défauts sont plus ou moins associés aux ions étrangers et leur mobilité dépend de la nature de ces ions. Les impuretés entraînées au cours de la précipitation de l'aragonite varient selon le mode de préparation utilisé ; par suite, elles agissent de façon différente selon leur nature sur le phénomène d'incubation.

4. **Conclusion.** — Nous avons montré que les ions étrangers entraînés au cours de la précipitation de l'aragonite avaient une grande influence sur la stabilité de celle-ci. Chaque impureté paraît avoir une influence qui lui est propre et qui augmente avec sa teneur : c'est ainsi que le sodium et le lithium facilitent la transformation alors que le magnésium et le strontium la retardent. Nous avons interprété ces résultats par le fait que le phénomène d'incubation serait très sensible à la présence de telle ou telle impureté et serait lié aux défauts introduits dans le cristal par l'existence de ces ions étrangers.

CHAPITRE V

Études sur le vieillissement de différentes aragonites et sur la transformation de mélanges de celles-ci.

Il existe de nombreuses observations relatives à l'effet de l'histoire antérieure du solide avant sa transformation. L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort ⁽⁵³⁾ signalent que la vitesse de combustion du graphite n'est pas uniquement fonction de la température et de la pression en

⁽⁵⁰⁾ J. W. MITCHELL, *Dislocations and Mechanical Properties of crystals*, 1957, 69.

⁽⁵¹⁾ S. AMELINCKX, *Phil. Mag.*, 1956 [8], 1, 269 et *Acta Metallurgica*, 1958, 6, 34.

⁽⁵²⁾ P. GENCE, *Thèse Paris*, 1953.

⁽⁵³⁾ L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 754 et *C. R. Acad. Sci.*, 1957, 245, 1728.

oxygène, mais qu'elle dépend beaucoup des traitements thermiques subis au préalable par le graphite. G. Johansson (⁵⁴) en étudiant la transformation polymorphique du sulfate d'argent remarque que la germination est différente selon le traitement thermique préalable. Le vieillissement du sesquioxyde de fer cubique a une influence sur sa stabilité et sur la valeur de l'énergie d'activation de sa transformation en sesquioxyde rhomboédrique (⁵⁵).

Il était intéressant d'étudier le vieillissement des précipités d'aragonite. En effet, si la formation des germes est en relation avec les défauts existant dans le solide, on imagine facilement que tout traitement thermique modifie la répartition de ces défauts et par suite les conditions de germination. Les cristaux préparés brutalement par double décomposition ne sont vraisemblablement pas en équilibre thermodynamique. Le maintien du précipité dans sa liqueur mère à 100° C devrait faciliter l'établissement de cet équilibre. Nous étudierons successivement l'influence sur la transformation de l'aragonite du vieillissement dans la liqueur mère, puis celle du vieillissement des éprouvettes par traitement thermique à basse température.

1. **Vieillissement dans la liqueur-mère.** — Il s'agit d'aragonite précipitée à 100° C par la méthode classique (aragonite A). Après la double décomposition, ces aragonites ont été maintenues à 100° C au contact de la liqueur mère pendant un temps allant de 5 minutes à 2 heures. Le précipité A₀ a été filtré immédiatement; A₂, A₅, A₁₅, A₄₅, A₁₂₀ ont été filtrés après 2, 5, 15, 45 et 120 minutes de contact avec la liqueur mère. Pour obtenir des résultats rigoureux, il aurait été nécessaire de partir d'un même précipité A₀ dont on aurait laissé vieillir différentes fractions; pour des raisons pratiques — difficulté de fractionnement du précipité et quantité de poudre nécessaire pour l'étude dilatométrique — chaque aragonite correspond à des préparations différentes.

Au cours de ce vieillissement dans la liqueur mère, il y a formation d'un peu de calcite comme le prouvent les diagrammes de diffraction de rayons X. La quantité formée va en croissant de A₀ à A₁₅; A₁₂₀ n'a pas plus de calcite que A₁₅ apparemment. D'après ce qui a été dit au chapitre premier, cette calcite se forme vraisemblablement par dissolution et recristallisation. On pourrait penser qu'elle va jouer le rôle de germe (⁴⁸). Or, l'étude de la transformation de ces différentes préparations montre que la température de début de transformation (410° C pour A₀) croît d'abord rapidement avec la durée du maintien dans la liqueur mère, passe par un maximum (430° C pour A₁₅) puis diminue ensuite assez lentement (415° C pour A₁₂₀). La calcite qui se forme

(⁵⁴) G. JOHANSSON, *Ark. Kemi*, 1955, **8**, 33.

(⁵⁵) DE BOER et SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3365.

dans la liqueur-mère ne joue pas le rôle de germe puisque la stabilité de l'aragonite croît avec la quantité de calcite présente dans le précipité jusqu'à A_{15} ; au-delà de 15 minutes de vieillissement, la quantité de calcite ne varie guère et la stabilité de l'aragonite diminue. L'effet de germe de la calcite paraît dépendre de sa provenance. Pruna ⁽⁴⁸⁾ avait observé que la calcite, provenant de la transformation d'une aragonite précipitée de la même façon que notre aragonite A, exerçait un effet beaucoup plus important que la calcite précipitée ; par contre, C. Frois ⁽⁵⁶⁾ a remarqué que la transformation de la vaterite n'était pas modifiée par l'addition de calcite provenant d'une transformation de vaterite par traitement thermique. Des aragonites précipitées à 100° en atmosphère d'azote (*) présentent des caractères analogues : celles filtrées au bout d'un quart d'heure de contact avec la liqueur mère sont plus stables que celles filtrées au bout de 5 minutes ou de 3/4 d'heure.

TABLEAU VIII

Énergies d'activation de la transformation et teneur en sodium des aragonites vieilles dans la liqueur mère.

Aragonites	A ₀	A ₂	A ₅	A ₁₅	A ₄₅	A ₁₂₀
E transformation $\pm 3\ 000$ cal/mole pour $u(t) = 0,05$	64 000	69 000	73 000	72 000	68 000	58 000
p. 100 en poids de Na $\pm 0,002$ p. 100.	0,16	0,14	0,11	0,12	0,14	0,15

L'énergie d'activation de la transformation de ces aragonites vieilles dans la liqueur mère varie comme leur température de début de transformation et passe par une valeur maximum pour A_{15} (tableau VIII). Deux facteurs agissant en sens inverse doivent intervenir au cours de ce vieillissement. On conçoit que l'état de cristallisation du précipité s'améliore rapidement en milieu liquide, ce qui explique l'augmentation rapide de la valeur de l'énergie d'activation jusqu'à l'aragonite A_{15} . D'autre part, au cours de l'ébullition prolongée, les cristaux d'aragonite se trouvent soumis à une agitation incessante et ils peuvent se désagréger plus ou moins ; la microscopie électronique indique en effet un aspect déchiqueté des cristaux très vieillis, ce qui pourrait expliquer la lente diminution de l'énergie d'activation après le maximum observé. Nous avons également dosé le sodium présent dans ces diff-

⁽⁵⁶⁾ C. FROIS, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.

(*) Pour faire ces préparations, nous avons adopté le dispositif utilisé par Fayard ⁽⁵⁾ pour préparer de la vaterite à l'abri de CO_2 .

rents précipités. Les résultats sont indiqués dans le tableau VIII, et on observe une concordance entre les variations de l'énergie d'activation et la teneur en sodium.

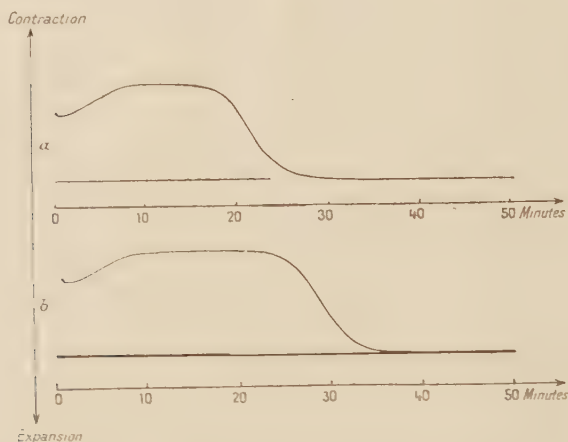


Fig. 20. — Dilatométries isothermes relatives à :
a) l'aragonite A_0 à 413°C ;
b) l'aragonite A_{120} à 416°C .

Nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la période d'incubation pour ces différentes aragonites : elle est égale à 92 000 cal-môle pour A_0 et 85 000 cal mole pour A_{15} , A_{45} et A_{120} . La figure 20 montre que pour des vitesses de transformation comparables, la période d'incubation augmente quand la durée de vieillissement croît. Afin de permettre une comparaison plus exacte, nous avons construit pour chaque échantillon la courbe donnant les valeurs de la période d'incubation en fonction de la vitesse mesurée pour 5 p. 100 de la transformation. Nous obtenons des courbes d'allure hyperbolique qui montrent bien que, dans l'ensemble, la période d'incubation croît de A_0 à A_{120} pour une vitesse de transformation donnée (fig. 21).

2. Vieillissement des éprouvettes d'aragonite par recuit à température bien inférieure à la température de transformation. — Pruna⁽⁴⁷⁾ avait observé qu'après un recuit prolongé à 150°C , les courbes de transformation isotherme des éprouvettes d'aragonite présentaient une forme analogue à celle que nous avons obtenue sur un cristal d'aragonite naturelle (voir fig. 6). Cette forme de courbe, qui se caractérise par un second

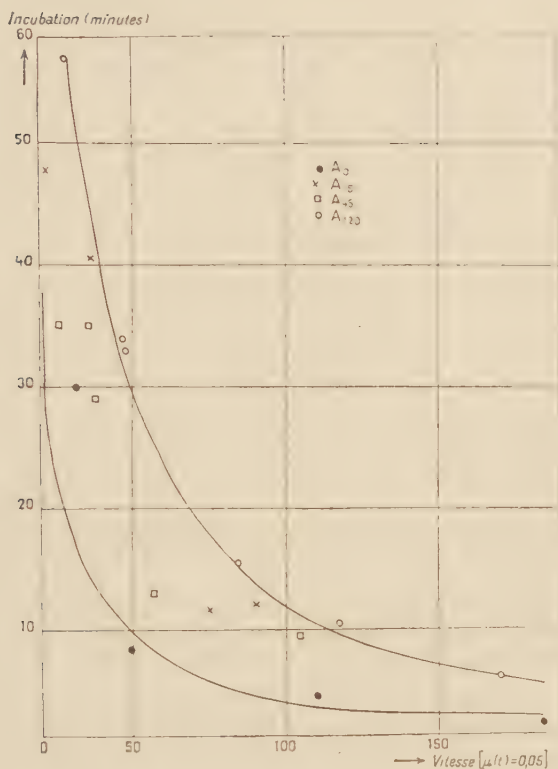


Fig. 21. — Variation de la durée de la période d'incubation en fonction de la vitesse mesurée à 5 p. 100 de la transformation et exprimée en unités arbitraires. Seules les courbes relatives à A_0 et A_{120} ont été tracées.

maximum dans la courbe dérivée de l'isotherme, pourrait correspondre à la transformation de deux phases de stabilité différente.

Nous avons également vieilli des éprouvettes d'aragonite et le même traitement thermique a été fait sur deux aragonites préparées de façon différente et présentant des diagrammes de diffraction de rayons X particulièrement nets et sans trace de calcite. Un recuit de 4 mois à 250°C n'a produit aucun effet sur la transformation; le recuit a alors été prolongé pendant 3 mois $1/2$ à 300°C . Après un tel traitement thermique, on constate une modification dans les courbes dilatométriques de ces éprouvettes vieilles, par rapport à celles des éprouvettes témoins. Pour l'aragonite la plus stable, préparée à partir de KHCO_3 (température de début de transformation : 470°C), on observe seulement un

ralentissement de la vitesse de transformation. Pour l'autre aragonite moins stable, préparée à partir de K_2CO_3 dans des conditions telles qu'elle a entraîné 0,5 p. 100 de potassium (température de début de transformation : $430^\circ C$), la période d'incubation augmente et la courbe présente une allure discontinue. Cet effet de vieillissement, sans être aussi important que celui observé par Pruna, est cependant net (fig. 22). Les diagrammes de diffraction de rayons X n'indiquent aucune différence entre les préparations vieilles ou non. Le recuit ne s'accompagne donc d'aucune formation de calcite décelable aux rayons X.

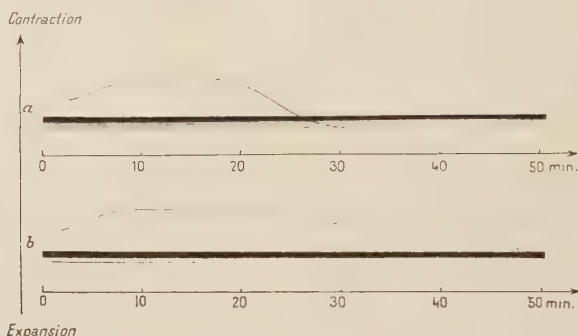


Fig. 22. — Effet d'un traitement thermique à basse température (250° pendant 4 mois, puis $300^\circ C$ pendant 3,5 mois) sur la cinétique d'une aragonite précipitée à partir de solutions 2N de K_2CO_3 et N de $(CaCl_2 + 20 \text{ p. } 100 \text{ KCl})$:
 a) échantillon témoin : isotherme $424^\circ C$;
 b) échantillon vieilli : isotherme $424^\circ C$.

Pruna avait observé au cours d'essais de thermopésée que les poudres fraîchement précipitées, aragonite et vaterite, présentaient une légère perte de poids vers $300^\circ C$ et il avait caractérisé une perte d'eau et de gaz carbonique ; par contre, aucune perte de poids n'était observée avant le début de décomposition du carbonate pour les cristaux d'aragonite naturelle et les éprouvettes d'aragonite vieilles. Nous nous sommes demandé si cette perte de poids n'était pas associée au vieillissement. Des thermopésées faites sur plusieurs de nos précipités ont révélé une perte de poids assez faible et variable selon le mode de préparation de l'aragonite. Un traitement thermique sous vide de ces précipités a mis en évidence un dégagement gazeux entre 120° et $250^\circ C$. Le commencement de décomposition du carbonate ne devient net que vers $450^\circ C$ dans le vide utilisé (10^{-1} mm Hg).

Une étude dilatométrique faite sur des éprouvettes d'aragonite A traitées sous vide au-delà du départ gazeux jusqu'à $220^\circ C$ ne révèle aucune différence avec la transformation des mêmes éprouvettes non

traitées sous vide. Pour les aragonites obtenues avec le nitrate de calcium contenant du magnésium, la perte de poids enregistrée à la thermobalance est beaucoup plus importante; elle atteint 1,1 p. 100 pour l'aragonite précipitée avec Na_2CO_3 et 2,2 p. 100 pour celle précipitée avec K_2CO_3 . Malgré cette perte de poids, les courbes de transformation de ces aragonites traitées sous vide jusqu'à 320°C ne révèlent aucune différence avec celles qui n'ont pas été dégazées. Le frittage important qui suit habituellement la transformation de ces aragonites n'est pas affecté non plus, mais celui qui la précède est pratiquement supprimé.

La conclusion à tirer de ces faits expérimentaux est que, si le vieillissement s'accompagne d'un départ de gaz et de CO_2 en particulier, ce dégagement gazeux ne paraît pas responsable du phénomène de stabilisation observé par Pruna.

3. Étude de la transformation de mélanges d'aragonites de stabilités très différentes. — Si cet effet de vieillissement observé sur les éprouvettes recuites à basse température correspond à des différences de stabilité dans les cristaux d'aragonite vieillie, il semble *a priori* que le mélange de deux poudres dont les températures de début de transformation sont très différentes devrait permettre d'enregistrer des courbes analogues à celles des éprouvettes vieilles.

Nous avons choisi l'aragonite A, préparée à partir de carbonate de sodium et de chlorure de calcium, qui se transforme rapidement à 410°C et l'aragonite B, préparée à partir de carbonate de potassium et de chlorure de calcium, qui se transforme rapidement à 470°C . Les deux poudres sont mélangées en les broyant dans un mortier et les éprouvettes faites avec ce mélange sont séchées à l'étuve à 110°C pendant 3 jours. L'étude dilatométrique indique que les isothermes ont une allure parfaitement continue et que la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celles de l'aragonite A et de l'aragonite B. Tout se passe comme si la transformation de l'aragonite A était retardée par la présence de l'aragonite B, et la transformation de B accélérée par le voisinage de A. Nous avons étudié systématiquement les mélanges : 20 p. 100 A + 80 p. 100 B et 50 p. 100 A + 50 p. 100 B. Des diagrammes de diffraction de rayons X et des spectres I.-R. faits après des durées de traitement isotherme inférieures à la période d'incubation n'ont pas révélé la formation de calcite sauf vers la fin de cette période où la calcite devient juste perceptible. Nous avons également vérifié par rayons X qu'il n'était pas possible de détecter l'aragonite après la fin de l'expansion.

Le domaine de température où la transformation du mélange à 50 p. 100 de A et de B a été étudiée est indiqué par les courbes de la figure 23. A titre d'exemple, voici une série de températures pour lesquelles nous enregistrons des vitesses de transformation comparables :

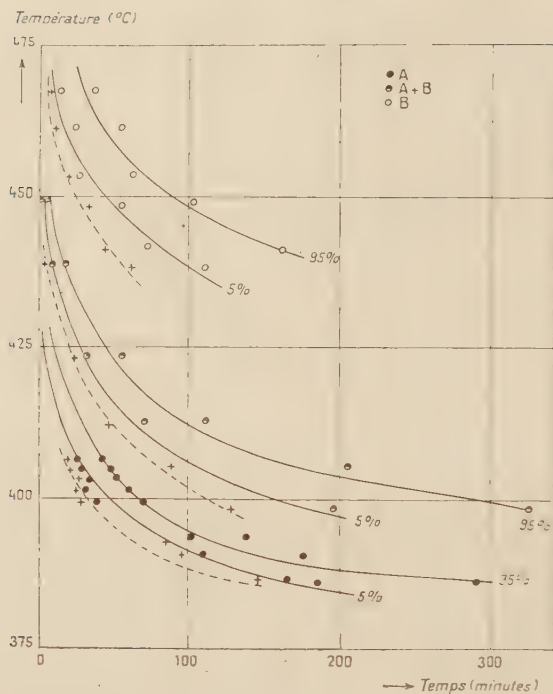


Fig. 23. — Courbes donnant le temps nécessaire pour obtenir un certain degré d'avancement de la transformation (5 et 95 p. 100) en fonction de la température pour les aragonites A, B et leur mélange à 50 p. 100.

Les courbes en traits discontinus sont relatives aux périodes d'incubation : + indique les points correspondants.

406° C pour l'aragonite A,
 423° C pour le mélange 50 p. 100 A + 50 p. 100 B,
 439° C pour le mélange 20 p. 100 A + 80 p. 100 B,
 (436° C pour l'aragonite B + 0,1 p. 100 NaCl),
 467° C pour l'aragonite B.

Remarquons que l'addition de 20 p. 100 d'aragonite A à l'aragonite B produit le même effet accélérateur sur la vitesse de transformation que l'addition de 0,1 p. 100 de NaCl : cette influence de l'aragonite A pourrait être due au fait qu'elle contient un peu de sodium.

Les énergies d'activation relatives à l'incubation et à la transformation ont été déterminées à partir des courbes de la figure 24. Le tableau IX montre que l'énergie d'activation de la transformation des mélanges est un peu plus élevée que celle de l'aragonite A, mais elle est nettement plus voisine de celle de A que de celle de B. La cinétique de

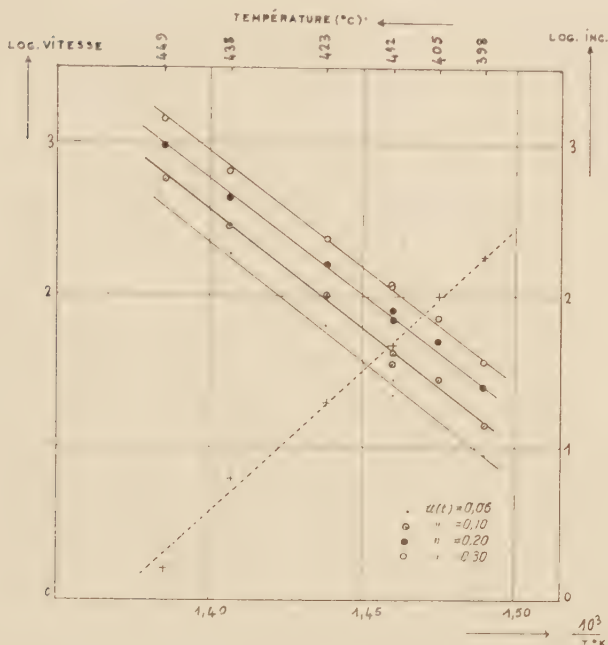


Fig. 24. — Variation du log de la vitesse pour $u(t)$ donné en fonction de $1/T$ pour le mélange à 50 p. 100 de A et de B. + indique le log de la durée de la période d'incubation mesurée à T °K.

TABEAU IX

Caractéristiques de la transformation des aragonites A et B et de leurs mélanges.

Aragonite	$\Delta\theta$ en °C	E incubation ± 3 000 cal/mole	E transformation ± 3 000 cal/mole pour $u(t) = 0,05$
A	366-406	92 000	60 000
50 p. 100 A + 50 p. 100 B .	398-440	78 000	68 000
20 p. 100 A + 80 p. 100 B .	399-435	93 000	65 000
B	441-467	75 000	85 000

la transformation du mélange paraît surtout dépendre de l'aragonite A. En effet, la figure 25, qui représente la variation de la fraction transformée $u(t)$ en fonction de $\log t$ pour les deux mélanges, indique que

la courbe caractéristique de chacun de ces mélanges est identique à celle de l'aragonite A ; seule l'isotherme correspondant à la température la plus élevée pour chaque mélange s'éloigne de la courbe caractéristique de l'aragonite A pour se rapprocher beaucoup de celle de l'aragonite B.

Fig. 25 a.

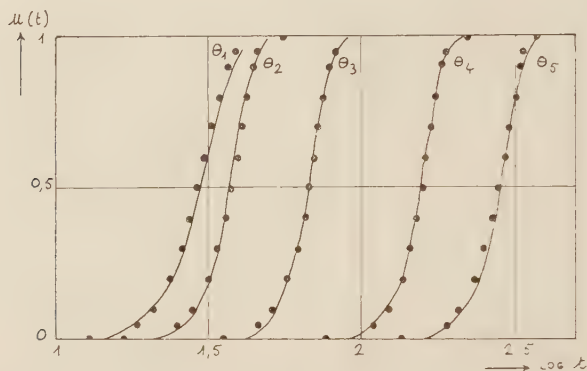


Fig. 25 b.

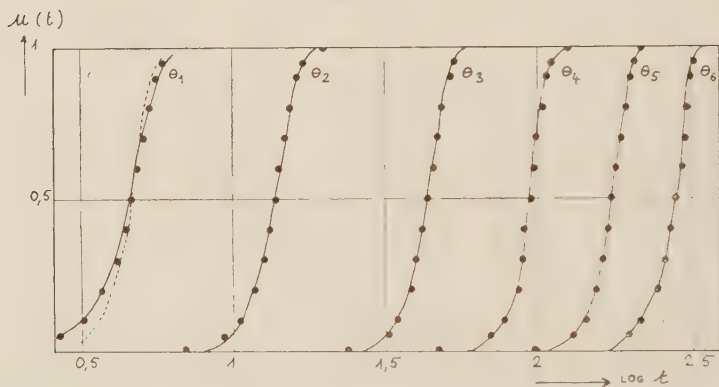


Fig. 25. — Courbes isothermes donnant $u(t)$ en fonction de $\log t$:
 a) mélange 20 p. 100 A + 80 p. 100 B. Courbe type de l'aragonite B pour $\theta_1 = 430^\circ \text{C}$; courbe type de l'aragonite A pour $\theta_2 = 435^\circ \text{C}$; $\theta_3 = 436^\circ \text{C}$; $\theta_4 = 440^\circ \text{C}$; $\theta_5 = 444^\circ \text{C}$;
 b) mélange à 50 p. 100 de A et de B. A $\theta_1 = 440^\circ \text{C}$ courbe type de l'aragonite B en trait plein ; courbe type de l'aragonite A en pointillé. Pour toutes les autres températures, on a pu tracer la courbe type de l'aragonite A : $\theta_2 = 438^\circ \text{C}$; $\theta_3 = 423^\circ \text{C}$; $\theta_4 = 412^\circ \text{C}$; $\theta_5 = 405^\circ \text{C}$; $\theta_6 = 398^\circ \text{C}$.

Si on représente les variations de $\log t$ en fonction de $1/T$ pour $u(t)$ donné, on constate que la pente des droites obtenues reste constante ; ce qui prouve, selon Avrami, que la probabilité de la germination reste constante au cours de la transformation.

Examinons maintenant la figure 26 qui groupe 4 dilatométries isothermes à 420°C .

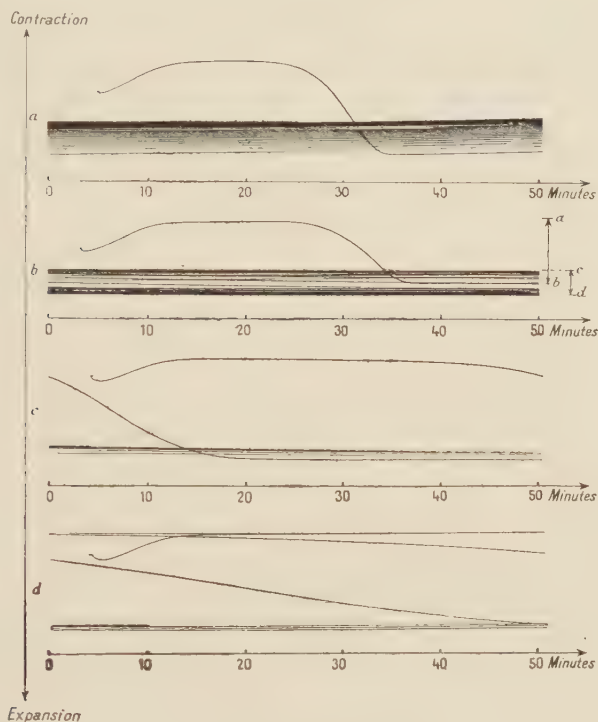


Fig. 26. — Dilatométries isothermes à 420°C .

- a) éprouvette d'aragonite A ($\theta = 422^{\circ}\text{C}$) ;
- b) demi-éprouvette d'aragonite A + demi-éprouvette d'aragonite B ;
- c) éprouvette du mélange à 50 p. 100 d'aragonite A et 50 p. 100 d'aragonite B ;
- d) éprouvette du mélange à 20 p. 100 d'aragonite A et 80 p. 100 d'aragonite B.

La figure *b* correspond à une expérience complémentaire réalisée en mettant bout à bout deux demi-éprouvettes de A et B et la dilatométrie a été faite à une température où A se transforme rapidement. On enregistre d'abord l'expansion *ab* correspondant à la transformation de A suivie du frittage *bc* de la calcite formée ; ensuite, au bout de plusieurs heures on observe une nouvelle expansion *cd* très lente correspondant à la transformation de B, puis le retrait dû au frittage de B. Les deux transformations sont nettement séparées. Si on excepte le frittage *bc*, cette courbe ressemble beaucoup aux courbes relatives à un fragment de cristal d'aragonite naturelle (fig. 6) et peut être rapprochée des courbes obtenues par Pruna (⁴⁷).

Le comportement des mélanges d'aragonite étudiés n'est pas un fait exceptionnel ; nous l'avons observé sur d'autres mélanges faits à partir d'aragonites préparées de façon différente. Nous donnerons encore l'exemple d'un mélange fait à l'aide d'une aragonite précipitée à partir de KHCO_3 et CaCl_2 (aragonite C qui se transforme rapidement à 480°C) et d'aragonite A. Cet exemple est illustré par la figure 27 qui groupe quatre dilatométries isothermes à 450° .

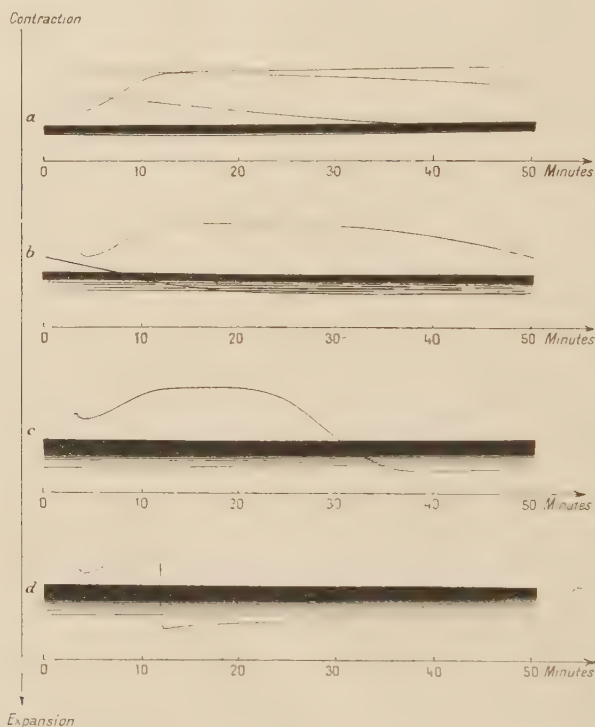


Fig. 27. — Dilatométries à 450°C .

- a) éprouvette d'aragonite C précipitée à partir de KHCO_3 et CaCl_2 ;
- b) éprouvette du mélange 90 p. 100 d'aragonite C + 10 p. 100 de calcite provenant de la transformation d'aragonite A ;
- c) éprouvette du mélange à 90 p. 100 d'aragonite C et 10 p. 100 d'aragonite A ;
- d) éprouvette du mélange à 50 p. 100 d'aragonite C et 50 p. 100 d'aragonite A.

Si nous considérons les courbes *b* et *c* nous constatons que l'addition de 10 p. 100 d'aragonite A à l'aragonite C accélère plus la transformation et diminue plus la période d'incubation que l'addition de 10 p. 100 de calcite provenant de la transformation de A. Si la calcite par son état

très divisé exerce un effet de germe, cet effet est moins important sur la transformation que la présence d'une aragonite beaucoup moins stable. D'autre part, si le comportement du mélange est le résultat d'une diffusion des impuretés (K et Na, ou autres impuretés non repérées) d'un cristal à l'autre, ces impuretés sont les mêmes dans les 10 p. 100 d'aragonite ou dans les 10 p. 100 de calcite provenant de sa transformation; en admettant que la diffusion se fasse de la même façon, le résultat devrait être le même, ce qui n'est pas tout à fait le cas. La diffusion des impuretés peut être facilitée par le broyage ou elle peut avoir lieu au cours du séchage des éprouvettes à 110° C pendant 3 jours. Pour éviter le broyage le mélange a été fait en agitant les deux poudres dans un flacon et les éprouvettes comprimées ont été séchées à l'étuve; d'autres éprouvettes, provenant du mélange des poudres par broyage, ont été séchées dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 : dans les deux cas, la température de début de transformation du mélange reste intermédiaire entre celles des deux aragonites utilisées.

Faut-il en conclure que la diffusion des impuretés, d'un cristal à l'autre est si rapide que la compression et la mise en température au début de la dilatométrie suffisent pour réaliser une homogénéisation du mélange, ou y a-t-il entraînement de la transformation d'une aragonite par l'autre? Dans ce dernier cas on ne comprendrait pas bien pourquoi la transformation de l'aragonite la moins stable se trouve retardée. La première hypothèse est plus vraisemblable et le comportement de ces mélanges peut être rapproché d'autres observations. Welch⁽⁵⁷⁾ fait remarquer qu'une sorte d'interaction se produit à l'interface entre deux poudres dès qu'elles sont mélangées et dès la température ambiante; il cite le travail de Starke⁽⁵⁸⁾ qui a étudié le mélange des poudres de sesquioxyde de fer et d'oxyde de zinc: ce mélange adsorbe quatre fois plus de nitrate de plomb, à partir d'une solution dans le méthanol, que les deux oxydes ne le feraient ensemble s'ils n'étaient pas mélangés. Ces différentes observations seraient en faveur de l'hypothèse d'une diffusion des impuretés.

4. Conclusion. — Le vieillissement des aragonites, soit par maintien prolongé du précipité dans la liqueur mère, soit par traitement thermique à basse température, produit une augmentation de la période d'incubation. Dans le cas du vieillissement par traitement thermique à basse température, la courbe de transformation isotherme présente deux allures différentes comme s'il existait des différences de stabilité parmi les cristaux d'aragonite vieillie. Cette observation nous a amené à étu-

(57) A. J. E. WELCH, in W. C. GARNER, *Chemistry of the solid state*, London, 1955, 305.

(58) K. STARKE, *Z. phys. Chem.*, 1937, 37 B, 81.

dier des mélanges d'aragonites de stabilités très différentes; mais nous avons obtenu des courbes continues et la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celles de ses deux constituants. Ce fait ne peut guère s'expliquer que par une diffusion superficielle très rapide des impuretés d'un cristal à l'autre, et cela à une température telle que la diffusion en volume doit être considérée comme négligeable.

CONCLUSIONS

A. — La transformation aragonite-calcite se caractérise :

1° *Par un mécanisme de germination et croissance*, comme dans le cas de la recristallisation d'un métal, ainsi que le prouvent les faits suivants :

a) l'examen de la transformation d'un monocristal sur la platine chauffante d'un microscope montre que cette transformation se fait à partir de germes qui croissent très rapidement et la vitesse de transformation dépend surtout de la vitesse de germination ;

b) les courbes de transformation isothermes, obtenues par dilatométrie, présentent une forme en S caractéristique des transformations par germination et croissance ;

c) l'équation établie par Avrami pour décrire les transformations isothermes par germination et croissance, se trouve vérifiée par presque toutes les aragonites étudiées.

2° *Par l'existence d'une période d'incubation*. — La durée de cette période est indépendante de la longueur de l'éprouvette utilisée pour la dilatométrie et elle varie avec la température selon une loi analogue à la loi d'Arrhénius. La valeur de l'énergie d'activation correspondante est toujours différente de celle déterminée au début de la transformation. Le phénomène d'incubation apparaît ainsi comme un processus thermiquement activé dont le mécanisme doit être différent de celui de la transformation proprement dite.

B. — Les impuretés ont une grande influence sur la stabilité de l'aragonite ainsi que le prouvent les résultats suivants :

1° Les aragonites étudiées bien que préparées avec soin entraînent toujours des ions étrangers; ces ions pourraient être le facteur qui oriente la cristallisation du carbonate de calcium vers l'une des trois variétés polymorphiques.

2° L'influence de la nature des ions étrangers explique les différences observées dans la vitesse de transformation selon la provenance des aragonites naturelles ou la méthode utilisée pour la précipitation des

aragonites. Ces impuretés font varier la température de début de transformation dans un large domaine : entre 350° C pour l'aragonite précipitée en présence de lithium et 470° C pour celle précipitée à partir de bicarbonate de potassium. Si les ions Na^+ ou Li^+ sont présents, la stabilité de l'aragonite, que nous caractérisons par sa température de début de transformation, diminue ; au contraire, les ions Mg^{2+} ou Sr^{2+} augmentent cette stabilité. Pour une impureté donnée, cet effet sur la stabilisation est plus important quand la teneur en impuretés est plus grande. Ces impuretés sont certainement associées à des défauts du cristal ; elles auraient une grande influence sur la vitesse de germination puisque celle-ci est le facteur déterminant de la vitesse de transformation.

3° L'étude des aragonites vieilles met en évidence l'augmentation de la période d'incubation avec la durée du vieillissement ; si on admet que le phénomène d'incubation est lié aux défauts du réseau, on comprend que le traitement de vieillissement puisse modifier la répartition des imperfections et avoir une influence sur le phénomène d'incubation.

4° Les courbes de transformation des aragonites vieilles par traitement thermique à basse température, présentent de plus une discontinuité que nous avons interprétée par des différences de stabilité dans les cristaux vieillis. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié des mélanges d'aragonites de stabilité très différente ; nous n'avons pas observé de discontinuité, mais la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celle des deux constituants. Ce fait ne peut s'expliquer que par une diffusion superficielle très rapide des impuretés d'un cristal à l'autre et cela à une température relativement basse. Les aragonites vieilles et les mélanges d'aragonites se comportent de façon différente et on peut penser que la mobilité des impuretés est différente dans les deux cas.

5° Enfin, nous avons montré que le frittage qui suit la transformation de l'aragonite en calcite est tout aussi sensible que la transformation elle-même à l'action des impuretés.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Dislocations et propriétés mécaniques des cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

